

Untersuchungen über die Tautomerie einfacher α,β -ungesättigter Ketone

von
Ulrich Dutt
aus
Stuttgart

1960

Untersuchungen über die Teutonen
einleitet von Carl Meibner

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen über die Tautomerie einfacher α,β -ungesättigter Ketone

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Ulrich Dutt

aus

Stuttgart

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Hesse

bin ich für die Stellung des Themas und für das
stets große Interesse an der Durchführung der Arbeit,
sowie für die finanzielle Unterstützung zu größtem
Dank verpflichtet.

Ganz besonders schulde ich Dank

Herrn Dr. Rolf Hatz

für zahlreiche wertvolle Ratschläge und für die
anregende Diskussion der vorliegenden Probleme.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
A. <u>Allgemeiner Teil</u>	2 - 10
1) Einleitung	2
2) Die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie	2
3) Die Darstellung der Tautomeren	4
4) Die Struktur der Tautomeren	4
41) Die UV-Spektren	5
42) Die IR-Spektren	6
43) Die Konstellation α,β -ungesättigter Ketone	7
5) Die Analyse von Tautomerengemischen	8
B. <u>Spezieller Teil</u>	11 - 55
1) Die Tautomerie des Mesityloxids	11
11) Literaturübersicht	11
12) Die reinen Tautomeren	12
121) Darstellung der Tautomeren	12
122) Eigenschaften	13
13) Umwandlung der Tautomeren	15
131) Katalysatoren für die Isomerisierung	15
132) Kinetik der Isomerisierung	15
133) Das Tautomeriegleichgewicht	20
134) Isomerisierung mit Aluminiumoxid	22
135) Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts	24
14) Die Enolacetate des Mesityloxids	26
141) Enolformen des Mesityloxids	26
142) Übersicht über die Enolacetate	26
143) Darstellung der Enolacetate	27
144) Eigenschaften der Enolacetate	27
145) Die Struktur der Enolacetate	29
146) Ozonabbau	30
2) Die Tautomerie des Penten-(2)-on-(4)	31
21) Literaturübersicht	31
22) Die reinen Tautomeren	32
221) Darstellung der Tautomeren	32
222) Eigenschaften	32
23) Umwandlung der Tautomeren	34
231) Katalysatoren für die Isomerisierung	34
232) Das Isomerisierungsgleichgewicht	35

233) Bestimmung von energetischen Größen	36
234) Kinetik der Isomerisierung	39
3) Die Tautomerie des 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)	42
31) Literaturübersicht	42
32) Die reinen Tautomeren	43
321) Darstellung der Tautomeren	43
322) Eigenschaften	43
33) Umwandlung der Tautomeren	46
331) Das Tautomeriegleichgewicht	46
332) Isomerisierungsversuche mit 2-Methyl-3-methylen-pentanon-(4)	47
333) Berechnung von Energiegrößen	47
334) Gleichgewichtseinstellung bei 20°	48
4) Die Tautomerie des Isophorons	50
41) Literaturübersicht	50
42) Die reinen Tautomeren	51
421) Darstellung der Tautomeren	51
422) Eigenschaften der Tautomeren	51
43) Umwandlung der Tautomeren	53
431) Gleichgewichtseinstellung in Substanz	53
432) Gleichgewichtseinstellung in Lösung	54
433) Energiewerte	54
C. <u>Theoretische Betrachtungen</u>	56 - 64
1) Mechanismus der Isomerisierung	56
11) Starke Basen und Säuren als Katalysatoren	56
12) Amine als Katalysatoren	57
2) Theorie der Dekonjugierung	60
D. <u>Experimenteller Teil</u>	65 - 81
1) Mesityloxid	66
2) Penten-(2)-on-(4)	73
3) 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)	76
4) Isophoron	79
Literaturverzeichnis	82

Zusammenfassung

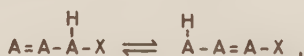
In der Literatur sind eine große Zahl von Drei-Kohlenstoff-Tautomeren bekannt, aber die Umlagerung und Gleichgewichtseinstellung solcher Verbindungen wurde wenig untersucht. Messungen dieser Art scheiterten bislang meist an ungenügenden Analysenmethoden. In dieser Arbeit wird eine Methode aufgezeigt, die es erlaubt, Gleichgewichtswerte exakt zu bestimmen und die Kinetik der Umwandlung solcher Tautomeren messend zu verfolgen. Sie beruht auf einer passenden Kombination der Gaschromatographie als Analysenmethode mit einem geeigneten Isomerisierungskatalysator. Tertiäre Amine in homogener Lösung und Aluminiumoxid als heterogener Katalysator taugen zu diesem Zweck am besten. Die Methode wird entwickelt an Hand der drei einfachsten, offenkettigen ungesättigten Ketone, Penten-(2)-on-(4), Mesityloxid und 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) und einem ungesättigten Ringketon, dem Isophoron. Darstellung, Eigenschaften und Umlagerung dieser Verbindungen und ihrer β,γ -ungesättigten Tautomeren werden beschrieben. Die Gleichgewichtseinstellung dieser Systeme bei mehreren Temperaturen wird untersucht und zur Berechnung von Energiewerten benutzt. Als Ursache der unterschiedlich starken Dekonjugierung werden sterische Einflüsse diskutiert.

A. Allgemeiner Teil

1) Einleitung

Als Prototyp einer Tautomerie gilt die Keto-Enol Umlagerung. Sie stellt jedoch nur eine unter vielen Möglichkeiten einer Doppelbindungsverschiebung dar. Eine Tautomerie läßt sich allgemein definieren als eine Bindungsverschiebung, der eine Prototropie parallel geht. Es gibt keine scharfe Grenze zwischen Tautomerie und Isomerie. So können Verbindungen, die unter milden Bedingungen als Isomere bezeichnet werden müssen, unter drastischeren Bedingungen zu Tautomeren werden. Es erscheint daher auch nicht sinnvoll, den Begriff Tautomerie gegen die Isomerie durch eine Geschwindigkeitsangabe der Umlagerung abzugrenzen, da eine solche Festlegung stets willkürlich wäre^{1,2)}.

Eine Reihe von tautomeren Doppelbindungsverschiebungen läßt sich allgemein charakterisieren durch das Gleichgewicht

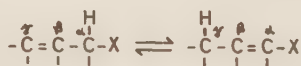


wobei A ein beliebiges Atom sein soll, das in der Lage ist, eine Doppelbindung auszubilden (z.B. C, N, O, S) und X ein aktivierender Substituent. Die Keto-Enol-Tautomerie läßt sich dann charakterisieren durch $A=O, C, C$ und $X= -COR, -COOR$. Setzt man $A=C, C, C$, so gibt die obige Gleichung die allgemeinste Form der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie wieder.

Die Untersuchung der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie einfacher ungesättigter Ketone ($X= -COR$) ist Gegenstand dieser Arbeit.

2) Die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

Einer Doppelbindung in einer Kette oder einem Ring muß grundsätzlich eine Beweglichkeit zugesprochen werden unter Bedingungen, die an folgendem System diskutiert werden sollen:



Die freigelassenen Valenzen können beliebig besetzt und das System in ein größeres Molekül eingebettet sein. Eine Drei-Kohlenstoff-Tautomerie tritt in diesem System auf, wenn die Doppelbindung beweglich ist und sich auf Grund dieser Beweglichkeit ein Tautomeriegleichgewicht einzustellen vermag. Das Tautomeriesystem wird vor allem beherrscht durch den Substituenten X. Seine Fähigkeit, die prototrope Tautomerenumlagerung zu fördern, bedingt durch seine Elektronenacceptorwirkung, ist in erster Linie wichtig für die Beweglichkeit des Systems, wenn auch die anderen Substituenten in Form von sterischen oder induktiven Effekten Einfluß haben können. Je besser das System durch den Substituenten X aktiviert ist, unter desto milderem Bedingungen kann die Isomerisierung katalysiert werden.

Neben der Beweglichkeit des Systems ist noch die Lage des Tautomeriegleichgewichts von Bedeutung. Sie ist abhängig einerseits von der Wechselwirkung des Substituenten X mit der Doppelbindung, andererseits von der Art und Wirkung der restlichen Substituenten.

Bei α,β -ungesättigten Ketonen, also im Falle $X = -COR$, bedingt die starke elektronen anziehende Wirkung der Carbonylgruppe, daß auch mit relativ schwachen Katalysatoren (Aminen) noch eine ausreichende Beweglichkeit des Systems erreicht wird. Andererseits steht die $C=C$ -Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe; dies bedeutet, daß bei einer Dekonjugierung der Betrag der Konjugationsenergie dem System zuzuführen ist. Die Folge ist, daß das Tautomeriegleichgewicht weitgehend auf Seiten der konjugierten Verbindung liegt, sofern der Konjugationsenergie keine anderen Energiebeträge, bedingt durch Hyperkonjugation oder sterische und induktive Effekte, entgegenwirken. Der Nachweis und die genaue Bestimmung solch kleiner Gleichgewichtskonzentrationen, wie sie bei ungesättigten Ketonen oft vorliegen, erfordert eine entsprechend empfindliche Analysenmethode. Nur die Gaschromatographie besitzt unter den zur Zeit bekannten Analysenverfahren eine ausreichende Empfindlichkeit. Durch Kombination der Gaschromatographie mit geeigneten Katalysatoren eine Methode auszuarbeiten,

die zur Untersuchung solcher Tautomeriegleichgewichte geeignet ist, war das Ziel dieser Arbeit.

3) Die Darstellung der Tautomeren

Bei der Darstellung von Verbindungen, bei denen eine Dreikohlenstoff-Tautomerie vorliegt, entsteht in nahezu allen Fällen ein Gemisch der Tautomeren. Nur unter sehr milden Bedingungen und Ausschluß aller katalytisch wirkenden Substanzen gelingt es zuweilen, ein relativ reines Tautomeres zu erhalten.

Die Reindarstellung eines der Tautomeren läuft damit auf die Trennung eines Tautomerengemisches hinaus. Die Methoden, die mit Erfolg zu solch einer Trennung verwendet werden können, seien hier kurz aufgezählt und erst später bei der Einzelbesprechung näher erläutert. Man kann hierbei zwischen physikalischen und chemischen Trennverfahren unterscheiden. Zu den physikalischen Verfahren zählen die bekannten Methoden

- der fraktionierten Destillation
- der fraktionierten Kristallisation und
- der präparativen Gaschromatographie.

Als chemische Methoden kann man solche Trennvorgänge bezeichnen, bei denen eine chemische Reaktion unmittelbar beteiligt ist oder aber der Trennung vorausgeht. Dazu gehört

- die Trennung über die Bisulfitverbindung und
- die Trennung über die Semicarbazone.

4) Die Struktur der Tautomeren

Die Reinheit der Tautomeren wird garantiert durch Verbrenungsanalyse und Spektren, vor allem aber durch eine laufende Überwachung mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse.

Zur Identifizierung der Tautomeren werden die UV-, IR- und NMR-Spektren herangezogen. Die UV- und IR-Spektren der Tautomeren sollen hier zusammenfassend besprochen werden. Die NMR-Spektren werden erst bei der Einzelbesprechung abgebildet und diskutiert.

41) Die UV-Spektren

Die UV-Spektren der ungesättigten Ketone zeigen zwei Absorptionsbereiche, die schwache, langwellige Carbonylvorbande und die intensive, kurzwellige Olefinbande.

Das UV-Spektrum des isolierten Carbonylchromophors zeigt eine schwache Vorbande bei 290 m μ , die der Anregung eines der ungepaarten Elektronen am Sauerstoff ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) entspricht. Da sich isolierte Doppelbindungen kaum beeinflussen, muß diese Bande bei allen β, γ -ungesättigten Ketonen zu finden sein. Tab.1 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist.

	Maximum der Carbonylvorbande	
	λ in m μ	ϵ in l $\cdot$ cm $^{-1}$ Mol $^{-1}$
trans-Penten-(2)-on-(4)	323 (335)	28
cis-Penten-(2)-on-(4)	330	30
Mesityloxid	329	39
2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)	317	61
2-methyl-3-methylen-pentanon-(4)	327	32
Isophoron	336 (325,348)	18
Penten-(1)-on-(4)	291 (299)	69
Isomesityloxid	289	58
2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4)	291,298	122
1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5)	291	15

Tab.1: Absorption der Carbonylfunktion.

Bei α, β -ungesättigten Ketonen ist diese Bande bathochrom verschoben bis in den Bereich von 315-330 m μ . Weiterhin gelangt eine weitere Bande in den Meßbereich, die auf der Anregung eines der π -Elektronen des konjugierten Systems C=C-C=O beruht ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, sog. K-Bande). Das Maximum dieser sehr intensiven Bande liegt bei 210-250 m μ (Tab.2).

	Maximum der Olefinbande	
	λ in μ	ϵ in $l \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$
trans-Penten-(2)-on-(4)	217	$9,2 \cdot 10^3$
cis-Penten-(2)-on-(4)	222	$8,4 \cdot 10^3$
Mesityloxid	232	$1,2 \cdot 10^4$
2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)	240	$6,6 \cdot 10^3$
2-Methyl-3-methylen-pentanon- -(4)	216	$8,0 \cdot 10^3$
Isophoron	225	$1,4 \cdot 10^4$

Tab.2: Absorption der Olefinfunktion.

So ist also auf Grund der UV-Spektren eine einfache und eindeutige Unterscheidung zwischen konjugierten und unkonjugierten ungesättigten Ketonen möglich.

42) Die IR-Spektren

Die IR-Spektren bestätigen die Ergebnisse, die auf Grund der UV-Spektren gewonnen wurden.

	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
trans-Penten-(2)-on-(4)	1662	1622
cis-Penten-(2)-on-(4)	1692	1624
Mesityloxid	1689	1624
2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)	1683	1618
2-Methyl-3-methylen-pentanon-(4)	1685	1632
Isophoron	1668	1633
Penten-(1)-on-(4)	1717	1638
Isomesityloxid	1716	1648
2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4)	1716	1642
1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(2)- -on-(5)	1724	--

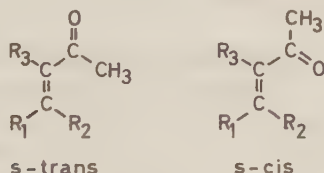
Tab.3: Charakteristische Banden im IR-Spektrum der Tautomeren.

Auch hier äußert sich die Konjugation in einer bathochromen Verschiebung der Banden der C=C- und C=O-Doppelbindung (Tab.3). Die isolierte C=C-Doppelbindung hat keinen Einfluß auf die Lage der Carbonylbande; diese erscheint also bei $1715-1725\text{ cm}^{-1}$. Dagegen wird durch eine Konjugation das Signal nach $1665-1700\text{ cm}^{-1}$ verschoben.

Die Banden der Verbindungen mit isolierter C=C-Doppelbindung in obiger Tabelle liegen bei $1640-1650\text{ cm}^{-1}$, was auf die endständige Lage der Doppelbindung hinweist. Die Gruppierung $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ ist außerdem erkennbar an einer charakteristischen Bande bei 3100 cm^{-1} . Bei allen Verbindungen mit konjugierten C=C- und C=O-Bindungen findet sich die Absorption der C=C-Doppelbindung bei $1610-1640\text{ cm}^{-1}$.

43) Die Konstellation α,β -ungesättigter Ketone

Die Resonanz zwischen C=C- und C=O-Doppelbindung in α,β -ungesättigten Ketonen erfordert eine koplanare Anordnung der Bindungen. Für diesen Fall hat die Konjugationsenergie ein Maximum. Eine koplanare Anordnung der Doppelbindungen ist in s-cis- und s-trans-Konstellation möglich³⁾:



Rückschlüsse auf die Konstellation α,β -ungesättigter Ketone können gezogen werden auf Grund von

Messungen des Dipolmoments^{4,5,6)}

UV-Spektren^{7,8)}

IR-Spektren^{9,7,8)}

Raman-Spektren¹⁰⁾ und

NMR-Spektren^{11,12)}.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ergibt sich danach folgendes Bild:

Trans-Penten-(2)-on-(4) liegt hauptsächlich in der s-trans-Konstellation vor, während bei Mesityloxid und 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) diese Konstellation sterisch gehindert ist, weswegen dort die s-cis-Konstellation bevorzugt ist. Dem cis-Penten-(2)-on-(4) ist auf Grund seiner Spektren die s-cis-Konstellation zuzuweisen. Eine nichtplanare Anordnung der α,β -ungesättigten Ketone bei sterischer Hinderung wird von E. A. Braude und Mitarb.¹³⁾ diskutiert. Im Folgenden sind die konjugierten Ketone stets in der vorherrschenden Konstellation gezeichnet.

5) Die Analyse von Tautomerengemischen

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Tautomerengemischen ist Voraussetzung für die Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten oder der Untersuchung der Kinetik einer Umlagerung.

Bromtitration und Jodzahlbestimmung^{14,15,16,17)} waren die ersten Hilfsmittel für die Untersuchung einer Tautomerenumlagerung. Aus der Schmelzpunktsdepression konnten E. C. Craven und W. R. Ward¹⁸⁾ einen Gleichgewichtswert für das Phoronsystem bestimmen. Auch andere physikalische Konstanten, wie z.B. der Brechungsindex, sind für diesen Zweck geeignet.

Mit der Entwicklung der spektroskopischen Methoden konnten diese zur Bestimmung von Gleichgewichten eingesetzt werden. Wenn sich die Carbonylabsorption konjugierter und unkonjugierter, ungesättigter Ketone genügend unterscheidet, kann ein Tautomerengemisch UV-spektroskopisch vermessen werden^{19,20,21,22,23,24)}. Die quantitative Analyse auf Grund geeigneter Signale der NMR-Spektren hat für die Untersuchung der Keto-Enol-Tautomerie große Bedeutung erlangt²⁵⁾. Auf ungesättigte Ketone ist dieses Verfahren ebenfalls anwendbar²⁶⁾. Der Nachteil dieser spektroskopischen Methoden ist die starke Beeinflussung der Messung durch Verunreinigungen und die geringe Nachweisgrenze. Die Gaschromatographie^{27,28)} bietet gegenüber all diesen Verfahren entscheidende Vorteile:

a) Der quantitativen Analyse geht eine Stofftrennung voraus. Eine Verfälschung des Analysenergebnisses durch den zugesetzten Katalysator oder durch Verunreinigungen, die auf Grund von Nebenreaktionen entstanden sind, wird dadurch vermieden.

b) Die Gaschromatographie besitzt bei Verwendung entsprechender Detektoren, eine sehr hohe Empfindlichkeit, die es erlaubt, auch geringe Spuren an Tautomeren noch nachzuweisen.

c) Die Genauigkeit der Analysenwerte ist größer als bei allen anderen Verfahren.

d) Die Analyse erfordert nur geringe Probenmengen. Eine Beeinflussung, etwa einer kinetischen Messung, durch die Probenentnahme ist daher nicht zu befürchten.

Die Methode der gaschromatographischen Analyse ist allerdings beschränkt auf flüchtige Verbindungen. Zwei weitere Einschränkungen gelten, was

a) die Wahl des Isomerisierungskatalysators und

b) die Wahl des Säulenmaterials und der Säulenfüllung betrifft.

a) Isomerisierungskatalysator

Der Isomerisierungskatalysator muß so gewählt werden, daß die gaschromatographische Analyse durch ihn nicht beeinträchtigt wird. Trennungen zwischen Probenentnahme und Analyse sollten vermieden werden, weil durch sie das Analysenergebnis erheblich verfälscht werden kann. Dies setzt voraus, daß der Katalysator entweder leichtflüchtig ist. Dann kann die Probe direkt in den Gaschromatographen eingespritzt werden. Auf der Säule wird der Katalysator dann sehr rasch von den Tautomeren getrennt. Oder der Katalysator ist so wenig löslich in dem Tautomerengemisch, daß leicht eine Probe entnommen werden kann, die frei vom Katalysator ist.

Leichtflüchtig sind einfache tertiäre Amine, wie Trimethylamin oder Triäthylamin. Sie werden in katalytischen Mengen (1%) in homogener Lösung angewandt und haben sich sehr gut bewährt zur Messung der Kinetik von Tautomerenumlagerungen und zur Bestimmung von Gleichgewichtswerten in Substanz.

Als unlöslicher heterogener Katalysator wird Aluminiumoxid vorgeschlagen, das, in vielfachem Überschuß angewandt, eine überaus rasche Einstellung eines Tautomergleichgewichts in Lösung bewirkt.

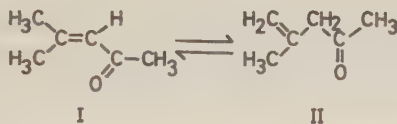
b) Säulenmaterial und Säulenfüllung

Die gaschromatographische Analyse von Tautomeren bringt eine besondere Schwierigkeit mit sich. Säulenmaterial und Säulenfüllung können gegenüber Tautomeren katalytische Aktivität zeigen. Eine Isomerisierung auf der Säule ist die Folge. Das Analysenergebnis kann dadurch erheblich verfälscht werden. Das diesbezügliche Verhalten der Säule muß daher in jedem Fall vor ihrer Verwendung überprüft werden. Katalytische Aktivität der Säule äußert sich in einer Plateaubildung bei der Analyse von Reinsubstanzen. Auch Eichungen können als Test verwendet werden. Als inaktives Säulenmaterial hat sich Glasrohr bewährt. Kupferrohr läßt sich ebenfalls verwenden, sofern die Säulentemperatur nicht wesentlich über 100° liegt. Eine Aktivität der Säulenfüllung läßt sich oft durch geeignetes Ausheizen der Säule vor ihrer Verwendung beseitigen. Weiterhin ist beim Übergang von Kieselgur als Trägermaterial zu Chromosorb G oder Glasperlen mit niedriger Beladung eine beträchtliche Senkung der Säulentemperatur möglich. Dies ist erwünscht, weil dadurch die Gefahr einer Isomerisierung auf der Säule geringer ist, die Trennung bei tieferer Temperatur meistens selektiver wird und die Zahl der zur Verfügung stehenden Phasen wesentlich größer ist.

B. Spezieller Teil

1) Die Tautomerie des Mesityloxids

Das handelsübliche Mesityloxid ist ein Gemisch aus zwei tautomeren Verbindungen; als Mesityloxid im engeren Sinn sei nur das α,β -ungesättigte Keton (I) bezeichnet, während unter Isomesityloxid das β,γ -ungesättigte Keton (II) zu verstehen ist.



Zwischen beiden Verbindungen läßt sich ein Tautomeriegleichgewicht einstellen.

11) Literaturübersicht

Zusammenfassend informiert M. Hauser²⁹⁾ über die Reaktionen des Mesityloxids. C. Harries^{30,31)} hat als erster die Existenz zweier Formen von Mesityloxid erkannt und befaßt sich sogar mit der heute gültigen Deutung, lehnt diese aber ab. M. J. Doeuve³²⁾ hat versucht, durch Ozonisation von Mesityloxid eine isomere Verbindung nachzuweisen. Erst M. G. Dupont und M. L. Menut³³⁾ gelang dies durch ramanspektroskopische Messungen. J. Kenyon und D. P. Young³⁴⁾ bestätigen an Hand der Reaktionsprodukte bei der Meerwein-Ponndorf-Reduktion die Existenz einer Isoform.

F. H. Stross, J. M. Monger und H. de V. Finch¹⁹⁾ isolierten 1947 erstmals die beiden Tautomeren durch fraktionierte Destillation in reiner Form. Hier findet sich auch eine Angabe über die Lage des Gleichgewichts bei Raumtemperatur, die mit 91% I und 9% II angegeben wird. R. Mecke und K. Noack⁷⁾ geben 5% II an und neuerdings finden H. C. Volger und W. Brackman²⁰⁾ dafür in methanolischer Lösung 8,7-9,6 %. Diese Befunde sind aber mit unseren gaschromatographischen Bestimmungen unvereinbar.

12) Die reinen Tautomeren

121) Darstellung der Tautomeren

Da alle Synthesen von Mesityloxid in weiterem Sinn nur ein Gemisch der beiden Tautomeren liefern, läuft jede Reindarstellung eines der beiden Tautomeren auf eine Trennung dieses Gemisches hinaus.

Erstmals gelang dies Stross, Monger und Finch¹⁹⁾ durch fraktionierte Destillation. Wie die Siedepunkte, Mesityloxid Kp: $129,76^{\circ}$ und Isomesityloxid Kp: $121,49^{\circ}$, erwarten lassen, ist die Trennschwierigkeit groß, die Menge der Reinfractionen klein und deren Reinheit begrenzt, zumal während der langen Destillationsdauer geringfügige Isomerisierung eintritt.

Zu einer weitaus besseren Methode für die Reingewinnung der Tautomeren wurde die Umsetzung mit Natriumbisulfit ausgearbeitet. Beim Schütteln des Tautomerengemisches mit wäßriger Natriumbisulfitlösung geht Isomesityloxid bevorzugt in ein gut wasserlösliches Bisulfitaddukt über, während Mesityloxid immer reiner werdend, bis 99,98 %, zurückbleibt³⁵⁾. Spezifisch wird die Bisulfitaddition erst durch Zusatz von Säuren, 10 Mol-% Chlorwasserstoff, oder Basen, 10-20 Mol-% Natriumhydroxid, bezogen auf Natriumbisulfit. Schüttelt man ein Tautomerengemisch mit etwa 90 % Isomesityloxid kurzzeitig mit wäßriger Bisulfitlösung, so geht praktisch nur Isomesityloxid in ein Addukt über und kann daraus mit wäßriger Sodalösung in 99,95-proz. Reinheit zurückerhalten werden.

Die Bisulfitaddition und die Zersetzung der Addukte leisten auch wertvolle Dienste, um zu einem hochreinem Tautomerengemisch als Ausgangsmaterial zu gelangen.

Im handelsüblichen Mesityloxidgemisch sind nur einige Prozent an II enthalten. Bei der Reingewinnung von Isomesityloxid über das Bisulfitaddukt oder durch präparative Gaschromatographie geht man zweckmäßigerweise bereits von einem an II angereicherten Produkt aus. Die Anreicherung erfolgt in der Weise, daß vorgereinigtes Mesityloxid mit einem Katalysator versetzt wird und bei Normaldruck das Isomesityloxid in dem Maße, in dem es durch Isomerisierung in der

Destillationsblase entsteht, über eine Kolonne abdestilliert wird¹⁹⁾. Als Katalysator für diese Isomerisierung hat sich Dicyclohexylamin bewährt.

Die Darstellung von Isomesityloxid durch Photoisomerisierung von Mesityloxid gelang nicht im Einklang mit den Erfahrungen von N. C. Yang und M. J. Jorgenson³⁶⁾.

122) Eigenschaften

Die reinen Tautomeren lassen sich unter Stickstoff in Glasgefäßen bei -20° unverändert aufbewahren. Auch bei Raumtemperatur geht die Umlagerung der Tautomeren nur sehr langsam vor sich³⁵⁾. An der Luft tritt nach kurzer Zeit Oxydation unter Gelbfärbung ein.

Siedepunkte: Mesityloxid $Kp_{32}: 47^{\circ}$
 Isomesityloxid $Kp_{32}: 39^{\circ}$

Die physikalischen Konstanten^{4,19)}, die IR- und UV-Spektren^{7,9,37,38)} von Mesityloxid und Isomesityloxid sind in der Literatur ausreichend beschrieben. Sie gestatten zusammen mit den NMR-Spektren (Abb.1) eine Strukturzuordnung. Durch Ozonspaltung von I und II wurde die Struktur der Tautomeren unabhängig vom spektroskopischen Befund auch auf chemischem Wege sichergestellt^{35,39)}.

Das NMR-Spektrum von Mesityloxid^{11,20,40)} (Abb.1) zeigt drei Arten von Protonen im Verhältnis 1:6:3 mit chemischen Verschiebungen, die charakteristisch sind für Vinyl-, Acetyl- und allylische Methylprotonen. Das Singulett bei 7,9 ppm gehört zur Acetylgruppe, während die Dubletts bei 8,15 und 7,9 ppm zu den ungleichen allylischen Methylgruppen gehören, deren Protonensignale durch das Vinylproton aufgespalten werden.

Das Signal der beiden olefinischen Protonen von Isomesityloxid^{20,41)} ist gut auflösbar in $\tau: 5,15$ ppm und $\tau: 5,23$ ppm. Die Methylenprotonen erscheinen bei 6,99 ppm, das Acetylproton befindet sich erwartungsgemäß bei 7,9 ppm.

Substanz	Struktur	Protonen				
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
I		3,96 M 1	7,95 S 6	7,95 D 3	8,15 D 3	
II		5,15 M 2	5,23 M 2	8,29 M 3	6,99 S(?) 2	7,94 S 3

Es bedeuten hier und bei den folgenden Spektrendiskussionen:
S=Singulett, D=Dublett, Q=Quadruplett und M=Multiplett.

13) Umwandlung der Tautomeren

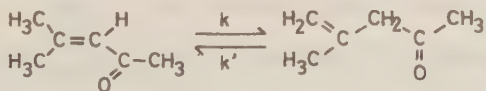
131) Katalysatoren für die Isomerisierung

Um das Tautomeriegleichgewicht mit brauchbarer Geschwindigkeit einzustellen, bedarf es geeigneter Katalysatoren, die zudem keine Nebenreaktionen auslösen dürfen und zu jedem Zeitpunkt eine quantitative Analyse erlauben müssen. Die bisher vorgeschlagenen Katalysatoren¹⁹⁾, p-Toluolsulfonsäuremonohydrat oder Ätznatron, genügen diesen Anforderungen nicht. Nur sehr starke Säuren können die Tautomeren ineinander umwandeln, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren (auch in Form von Ionenaustauschern) und Natriumhydrogensulfat; doch sie sind alle ungeeignet, da sie auch Kondensationen hervorrufen.

Viel mildere Bedingungen, die Isomerisierungen ohne alle Nebenreaktionen ermöglichen, lassen sich mit geeigneten Basen erreichen. Wasserfreie Pottasche ist brauchbar, wesentlich besser aber sind tertiäre Amine, mit denen in homogener Phase isomerisiert werden kann. Sie verdienen gegenüber primären und sekundären Aminen den Vorzug, da sie sich nicht nach Art einer Michael-Addition anlagern können. Aluminiumoxid in vielfachem Überschuß angewandt, bewirkt eine sehr rasche Isomerisierung, was zur Gleichgewichtseinstellung in Lösung benutzt werden kann; darüber unterrichtet Kapitel 134.

132) Kinetik der Isomerisierung

Die Isomerisierung von Mesityloxid und Isomesityloxid



mit Trimethylamin oder Triäthylamin als Katalysator stellt bei konstanter Katalysatorkonzentration eine reversible Reaktion erster Ordnung dar. Sie läßt sich durch die Gleichung:

$$\ln \frac{(A)_0 - (A)_\infty}{(A)_t - (A)_\infty} = (k+k') \cdot t$$

beschreiben⁴²⁾, bei der als effektive Geschwindigkeitskonstante die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion auftritt. Den Beweis liefert Abb.2,

in der der Ausdruck $\lg \frac{(A)_0 - (A)_\infty}{(A)_t - (A)_\infty}$ gegen die Zeit t aufgetragen in allen Fällen eine Gerade ergibt. A steht in der Formel für die jeweils bei der Isomerisierung als Ausgangskomponente eingesetzte Verbindung; A_0 ist die Anfangskonzentration, A_∞ die Gleichgewichtskonzentration an A .

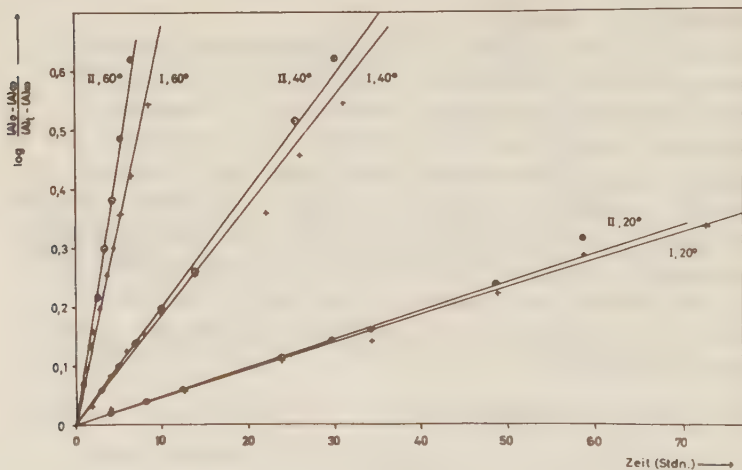


Abb.2: Abhängigkeit des Ausdrucks $\lg \frac{(A)_0 - (A)_\infty}{(A)_t - (A)_\infty}$ von der

Zeit t bei der Isomerisierung (Katalysator: 1 Gew.-% Triäthylamin; Reaktionstemperatur: 20°, 40° und 60°).

Die Abbildung 3 zeigt, wie bei drei verschiedenen Reaktions-temperaturen von beiden Tautomeren aus dieselbe Zusammen-
setzung des Gemisches im Gleichgewicht erreicht wird.

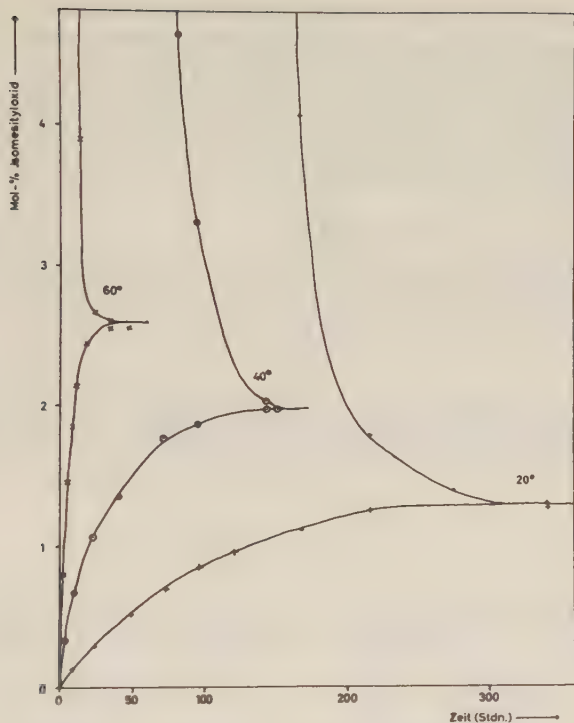


Abb.3: Die Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes bei 20°, 40° und 60°.

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist weiterhin proportional der Katalysatorkonzentration. Sie hängt natürlich auch ab von der Art des als Katalysator verwendeten Amins.

Katalysator	Geschwindigkeitskonstante k
Trimethylamin	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Std.}^{-1}$
Triäthylamin	$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Std.}^{-1}$
Diisopropyl- methyamin	$5,7 \cdot 10^{-5} \text{ Std.}^{-1}$

Tab.4: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung vom Katalysator (1 Gew.-% Amin; 20°, Ausgangsverbindung: Mesityloxid).

Ähnlich wie Diisopropyl-methyl-amin (Tab.4) verhält sich die Hünig-Base (Diisopropyl-äthyl-amin). Beide Amine sind normal protonierbar, jedoch kaum mehr alkylierbar. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab.5) erlaubt eine Berechnung der Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrheniusgleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Durch Umformung erhält man daraus folgenden Ausdruck:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Trägt man $\ln k$ gegen $1/T$ auf, so kann die Aktivierungsenergie E aus der Steigung der Geraden berechnet werden (Abb.4).

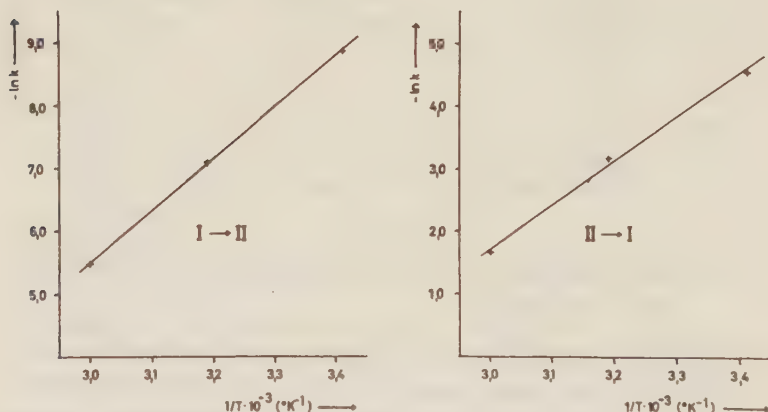


Abb.4: Linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten und der reziproken Temperatur.

Die Aktivierungsenergie der Umlagerung beträgt für Mesityl-oxid $16,5 \pm 2$ kcal/Mol und für Isomesityloxid $14,0 \pm 1,5$ kcal/Mol.

Ausgangsstoff	Temperatur in °C	$k+k'$ in Stdn. ⁻¹	k in Stdn. ⁻¹
Mesityloxid	20	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Mesityloxid	40	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(8,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
Mesityloxid	60	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
Isomesityloxid	20	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
Isomesityloxid	40	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
Isomesityloxid	60	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$

Tab.5: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Isomerisierung mit 1 Gew.-% Triäthylamin.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten läßt sich auch ein ungefährender Gleichgewichtswert berechnen. Es gilt nämlich für die Gleichgewichtskonstante K

$$\frac{a}{100-a} = K = \frac{k}{k'},$$

wo a die Konzentration an II bedeutet. In Tab.6 ist dieser Wert a für mehrere Temperaturen ausgerechnet.

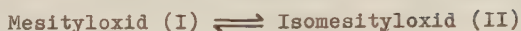
Temperatur in °C	Gleichgewichtswert in Mol-% II
20	1,3
40	2,0
60	2,2

Tab.6: Werte für das Tautomeriegleichgewicht bei 20°, 40° und 60°, aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Diese Werte befinden sich in relativ guter Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Gleichgewichtswerten im nächsten Kapitel.

133) Das Tautomeriegleichgewicht

Das Gleichgewicht der Umlagerung



wurde in Gegenwart von Aminen als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 20° und 120° eingestellt (Tab.7 und Abb.5).

Temperatur in °C	Mol-% II	Mol-% I
20,0	1,3±0,1	98,7
30,0	1,6±0,1	98,4
40,0	1,9±0,1	98,1
60,0	2,6±0,2	97,4
80,0	3,2±0,2	96,8
100,0	4,5±0,2	95,5
120,0	5,7±0,2	94,3

Tab.7: Gleichgewichtswerte von 20° bis 120°.

Das Gleichgewicht wurde in diesem Fall und bei allen nachfolgend beschriebenen Systemen eingestellt, ausgehend von den beiden reinen Tautomeren, und durch mehrere Messungen in genügendem zeitlichem Abstand kontrolliert. Die in dieser Arbeit angegebenen Gleichgewichtswerte stellen also Mittelwerte dar aus mindestens vier, meist aber wesentlich mehr Messungen. Die Gleichgewichtswerte sind erwartungsgemäß unabhängig von der Art des Katalysators und der Katalysatorkonzentration.

Die Gleichgewichtskonstante

$$K_x = \frac{x_{II}}{x_I}$$

ist verknüpft mit der auftretenden Änderung der Freien Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_x$$

Die Werte hierfür sind in Spalte 4 der Tabelle 8 aufgetragen.

Die Reaktionsenthalpie ΔH^0 kann aus der Temperaturabhängig-

keit der Massenwirkungskonstanten entnommen werden:

$$\Delta H^0 = RT^2 \cdot \frac{d \ln K_x}{dT}$$

$$\text{oder} \quad \ln K_x = - \frac{\Delta H^0}{RT} + C$$

Zu diesem Zweck trägt man graphisch den Logarithmus der Massenwirkungskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur auf. Ist ΔH^0 in dem betrachteten Temperaturbereich konstant, so erhält man eine Gerade (Abb.6).

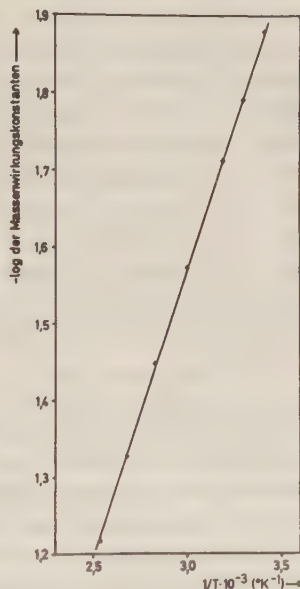
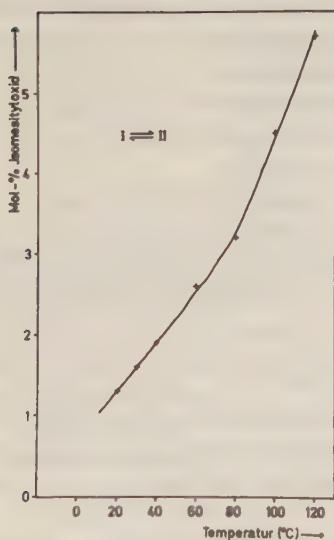


Abb.5: Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes.

Abb.6: Linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur.

Ihrer Steigung entnimmt man als Wert für die Reaktionsenthalpie der obigen Umlagerung

$$\Delta H^0 = 3,2 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol.}$$

Aus diesem Wert sind die Reaktionsentropien ΔS° der Tab.8 berechnet nach der Gleichung

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔS° ist von 20° bis 120° praktisch unabhängig von der Temperatur. Aktivitätskoeffizienten bleiben unberücksichtigt.

Temperatur in °K	Mol-% II	K_x	Freie Standard- reaktionsenthal- pie ΔG_T° in kcal/Mol	Reaktions- entropie ΔS° in cal/°K·Mol Fehler: ±0,5
293	1,3±0,1	0,0132	2,52±0,04	2,3
303	1,6±0,1	0,0162	2,48±0,04	2,4
313	1,9±0,1	0,0194	2,44±0,04	2,4
333	2,6±0,2	0,0267	2,40±0,04	2,4
353	3,2±0,2	0,0330	2,39±0,04	2,3
373	4,5±0,2	0,0471	2,26±0,04	2,5
393	5,7±0,2	0,0604	2,19±0,04	2,6

Tab.8: Reaktionsentropie und Freie Standardreaktionsenthalpien.

134) Isomerisierung mit Aluminiumoxid

Die Verwendbarkeit von Aluminiumoxid als heterogener Katalysator bei der Isomerisierung von Drei-Kohlenstoff-Tautomeren wurde am Beispiel der Umlagerung von Mesityloxid ausführlich untersucht.

Aluminiumoxid, angewandt in katalytischer Menge, bewirkt zunächst eine rasche Isomerisierung, die jedoch mit zunehmender Reaktionsdauer infolge Desaktivierung des Katalysators an Geschwindigkeit stark abnimmt. Diese Methode ist zwar grundsätzlich zur Bestimmung von Gleichgewichtslagen verwendbar, die homogene Katalyse mit Aminen ist jedoch vorzuziehen.

Demgegenüber bringt die Isomerisierung an einem vielfachen (20-100-fachen) Überschuß von Aluminiumoxid einen wesentlichen Fortschritt.

Diese heterogene Katalyse eignet sich gut zur raschen Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen von Tautomeren in Lösung. Sie verläuft nahezu momentan. Dazu wird die Lösung eines reinen Tautomeren durch ein, mit Aluminiumoxid gefülltes, thermostatisierbares Chromatographierrohr geschickt. Die kurze Zeitdauer (einige Minuten), während der die Lösung durch die Säule läuft, genügt um das Tautomeriegleichgewicht einzustellen. Die abtropfende Lösung wird gaschromatographisch analysiert.

Katalysatoren verschiedener Art und Aktivität wurden auf ihre Wirksamkeit überprüft. Dazu wurde reines Mesityloxid in ätherischer Lösung bei 20°, wie oben beschrieben, isomerisiert. Der Äther wurde zuvor durch basisches Aluminiumoxid filtriert, das dieselbe Aktivität hatte, wie der später bei der Isomerisierung verwendete Katalysator. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist nachstehend zusammengestellt:

Katalysator	Ergebnis
Al ₂ O ₃ sauer Aktivität I	Gleichgewichtseinstellung
Al ₂ O ₃ neutral Aktivität I	Gleichgewichtseinstellung
Al ₂ O ₃ basisch Aktivität I	Gleichgewichtseinstellung
Al ₂ O ₃ basisch Aktivität II	keine Isomerisierung
Al ₂ O ₃ basisch Aktivität III	keine Isomerisierung
Kieselgel Aktivität I	keine Isomerisierung

Nur ein Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I, gleichgültig ob sauer, neutral oder basisch, wirkt also katalytisch. Dies bedeutet, daß der Katalysator als Lewissäure wirkt. Sobald die aktiven Zentren, z.B. durch Wasserzusatz, abgesättigt sind, erlischt die katalytische Wirksamkeit des Katalysators Aluminiumoxid.

Um die Frage der Reproduzierbarkeit einer Gleichgewichtsbestimmung mit Aluminiumoxid zu beantworten, wurde bei einer Isomerisierung eine Analyse sämtlicher Einzelfraktionen durchgeführt. Auf 2g Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe I wurden 0,1g Mesityloxid aufgegeben und mit Äther eluiert. 1,3 Minuten nach der Aufgabe konnten die ersten Anteile des Gleichgewichtsgemisches aufgefangen werden. Es wurden insgesamt 5 Fraktionen gesammelt (alle 10 Sekunden ca. 0,3 ml),

die alle dieselbe Zusammensetzung aufwiesen (Tab.9).

Fraktion	% der Gesamtmenge	Zusammensetzung in % II
1	16	1,30
2	45	1,34
3	27	1,30
4	9	1,36
5	3	1,30

Tab.9: Zusammensetzung der Einzelfractionen einer Isomerisierung.

Dies bedeutet, daß es keine Rolle spielt, ob die ersten oder letzten Anteile zur Analyse herangezogen werden. Die angegebene Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung ist außerordentlich klein verglichen mit der Dauer einer Isomerisierung mit Aminen als Katalysator.

135) Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts

Die Isomerisierung in Lösung, katalysiert durch einen heterogenen Katalysator, der sich selbst im Lösungsmittel nicht löst, erlaubt die Bestimmung des Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln und damit die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts.

Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Gleichgewicht in % II; 20,0°	Mittelwert
I	n-Heptan	1,04	1,04
II	"	1,04	
I	Cyclohexan	1,17	1,18
II	"	1,20	
I	Benzol	1,29	1,28
II	"	1,26	
I	Chloroform	1,14	1,13
II	"	1,11	
I	Äther	1,32	1,32
II	"	1,33	
I	Acetonitril	1,76	1,78
II	"	1,80	

Tab.10: Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts bei 20,0°

Die Ergebnisse der vorstehenden Tabelle wurden mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I erhalten. Bei stärker polaren Lösungsmitteln, wie Aceton oder Methanol, konnte infolge teilweiser Desaktivierung des Katalysators der Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht werden. Wie die Tabelle zeigt, wurde das Gleichgewicht von beiden Tautomeren aus eingestellt. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte gibt die Gewißheit, daß der Gleichgewichtszustand tatsächlich erreicht wurde.

Die Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts geht im allgemeinen parallel der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Lediglich Chloroform macht hier eine Ausnahme. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Gleichgewichtslage beruht auf der Fähigkeit des Lösungsmittels zur unterschiedlichen Solvatation der Moleküle.

Der Gleichgewichtswert von 1,3 % II, der in Substanz auf völlig andere Weise ermittelt wurde, passt gut zu diesen in Lösung gemessenen Werten.

Bei diesen Bestimmungen der Gleichgewichtslage lag im allgemeinen eine Konzentration von ca. 5 % des Tautomerenpaares im Lösungsmittel vor. Messungen in Äther, bei denen die Konzentration zwischen 3% und 15% variiert wurde, ergaben keine merkliche Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte von der Konzentration.

14) Die Enolacetate des Mesityloxids

141) Enolformen des Mesityloxids

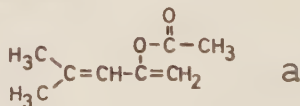
Die strukturelle Ähnlichkeit von Isomesityloxid und Acetylaceton legt die Vermutung nahe, daß auch im Falle des Isomesityloxids bzw. Mesityloxids eine Keto-Enol-Tautomerie möglich sein könnte. Zu erwarten wären grundsätzlich drei Enolstrukturen, welche sich aus den im nächsten Kapitel für die Enolacetate aufgezeichneten Formeln durch Ersatz von $-\text{COCH}_3$ durch $-\text{H}$ ableiten würden.

Die IR- und NMR-Spektren zeigen jedoch, daß eine Enolform im Gleichgewicht mit den Ketoformen beim Mesityloxid bzw. Isomesityloxid zumindest nicht in größerer Menge vorliegt. Lösungen der beiden Tautomeren geben auch weder eine Eisen-(III)-chloridreaktion noch einen Verbrauch an 0,01 n Lauge beim Versuch einer Titration.

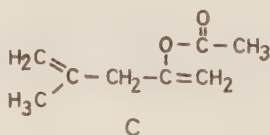
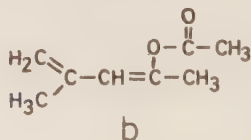
Andererseits reagieren aber die beiden Tautomeren relativ leicht mit Acetylchlorid zu den Enolacetaten, so daß geringe Mengen an Enol im Gleichgewicht mit den Ketonen nicht auszuschließen sind. Die Struktur der Enolacetate soll nachfolgend aufgeklärt werden. Für mögliche Enole sind ähnliche Strukturen zu erwarten.

142) Übersicht über die Enolacetate

Unter der Voraussetzung, daß keine kumulierten Doppelbindungen auftreten, lassen sich drei Strukturformeln für das Mesityloxidenolacetat aufstellen. Vom Mesityloxid leitet sich folgende Formel ab:



Vom Isomesityloxid leitet sich eine Formel mit konjugierten Doppelbindungen ab, die cis-trans-Isomerie aufweist, und eine mit unkonjugierten Doppelbindungen:



In der Literatur ist über Mesityloxidenolacetat wenig bekannt. Einheitlichkeit und Struktur der Verbindung wurden noch nicht untersucht. Erstmals erhielten B. H. Gwynn und Ed. F. Degering⁴³⁾ die Verbindung durch Umsetzung von Mesityloxid mit Keten. Das UV-Spektrum untersuchten H. Fießelmann und K. Sasse⁴⁴⁾.

143) Darstellung der Enolacetate

Die Mesityloxidenolacetate kann man erhalten durch Umsetzung von Mesityloxid mit Keten⁴³⁾. Die Darstellung läßt sich im Labormaßstab einfacher durchführen, wenn man Keten durch Acetonenolacetat in Gegenwart von conc. Schwefelsäure ersetzt. Leichter und mit besserer Ausbeute erhält man aber die Verbindung durch Umsetzung von Mesityloxid mit Acetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin.

Alle diese Darstellungsweisen führen zu einem Gemisch aus zwei Enolacetaten (Struktur a und b), wie die gaschromatographische Analyse und die Strukturaufklärung zeigt. Eine theoretisch mögliche Verbindung mit der Struktur c wurde nicht beobachtet. Die beiden Verbindungen können durch präparative Gaschromatographie getrennt werden.

144) Eigenschaften der Enolacetate

Beide Enolacetate sind esterartig riechende, farblose Flüssigkeiten, die beim Stehen an der Luft zu Polymerisation neigen. Unter Stickstoff im Kühlschrank sind sie jedoch einige Zeit unverändert haltbar.

Siedepunkte:	Enolacetat a	Kp ₁₃ : 67°
	Enolacetat b	Kp ₁₃ : 62°

Die Verbindung b ist ein Gemisch aus cis-trans Isomeren, wie das Gaschromatogramm in Abb.9 zeigt.

Von den beiden Enolacetaten wurden folgende Spektren erhalten:

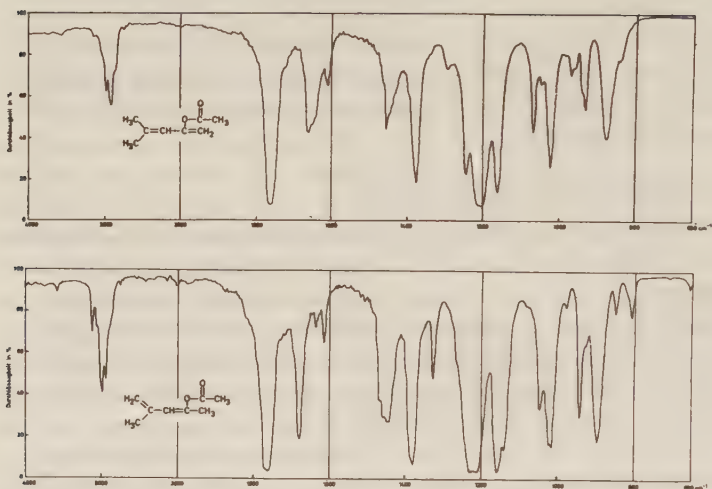


Abb.7: IR-Spektren der Enolacetate a und b.

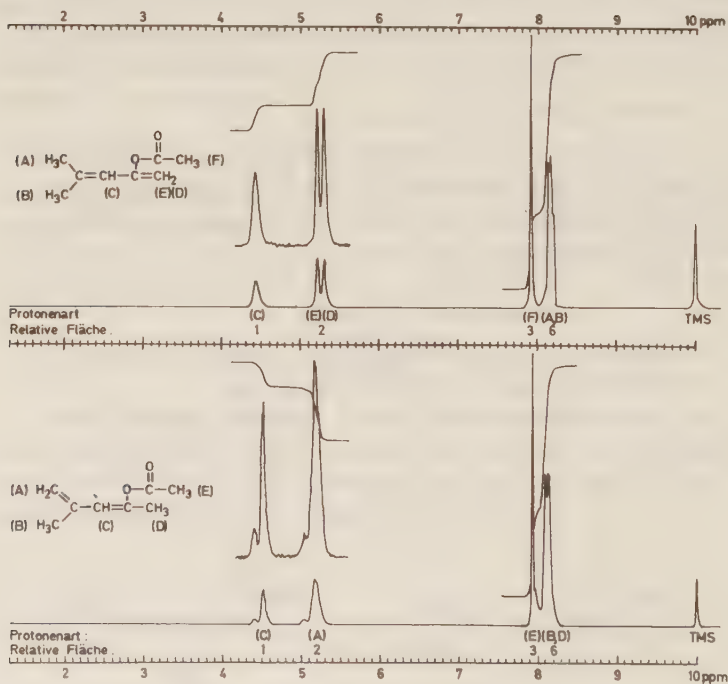
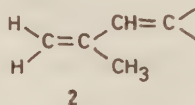
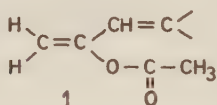


Abb.8: NMR-Spektren der Enolacetate a und b.

auf. Diese Differenzen können zur Strukturzuordnung benutzt werden.

Die Methylenprotonen in a erscheinen als zwei Singulets, nicht als ein Dublett, da sich kein weiteres Multiplett mit gleicher Aufspaltung findet. Eine so unterschiedliche Verschiebung der Methylenprotonen ist nur im System 1 denkbar, wie in der Verbindung a, nicht aber im System 2:



Die Methylprotonen sind bei der Struktur von a ähnlicher als bei der Struktur von b. Dies ist auch im Spektrum von a der Fall.

Weiterhin finden sich im Spektrum von b bei den olefinischen Protonen kleine Vorsignale, die vielleicht der cis-trans-Isomerie zugeordnet werden können.

d) Durch Ozonabbau von a konnte die Struktur dieser Verbindung eindeutig bestimmt werden.

146) Ozonabbau von a

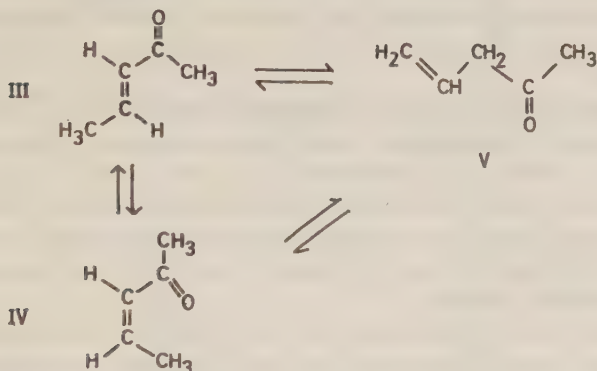
Die Ozonisation wurde in methanolischer Lösung in der von G. Hesse und E. Bayer⁴⁵⁾ beschriebenen Weise mit sauerstofffreiem Ozon durchgeführt, das Ozonisationsprodukt in Gegenwart von Pd-Tierkohle hydriert und die Abbauprodukte in Form ihrer Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

Die Ozonspaltung des Enolacetats a lieferte als strukturbeweisende Abbauprodukte Aceton und Glyoxylsäuremethylester, was mit der angenommenen Struktur übereinstimmt.

Methylglyoxal, das als charakteristisches Abbauprodukt der Substanz b auftreten würde, entstand mit Sicherheit nicht.

2) Die Tautomerie des Penten-(2)-on-(4)

Beim Penten-(2)-on-(4) findet man sowohl eine cis-trans-Isomerie, als auch eine Drei-Kohlenstoff-Tautomerie. Dies bedeutet, daß trans-Penten-(2)-on-(4) (III) sowohl mit seinem cis-Isomeren, dem cis-Penten-(2)-on-(4) (IV), als auch mit seinem Drei-Kohlenstoff-Tautomeren, dem unkonjugierten Penten-(1)-on-(4) (V), in ein Isomerisierungsgleichgewicht zu treten vermag:



21) Literaturübersicht

Das β,γ -ungesättigte Tautomere (V) wurde erstmals 1905 von M. E.-E. Blaise⁴⁶⁾ dargestellt. Er beobachtete auch die Umwandlung dieses Tautomeren in die konjugierte Verbindung (III), die mit großer Leichtigkeit bei Einwirkung von Mineralsäuren, Natriumäthylat oder Piperidin erfolgt. Umgekehrt gelang es R. Mecke und K. Noack⁷⁾ nicht, aus der Form (III) das unkonjugierte Keton zu erhalten. M. Gaudemar⁴⁷⁾ konnte 1962 die Ergebnisse von Blaise bestätigen.

Das cis-Penten-(2)-on-(4) wurde von mehreren Autoren aus der trans-Verbindung erhalten durch Isomerisierung mit Jod⁷⁾, p-Toluolsulfonsäure⁴⁸⁾ oder aber auf photochemischem Wege¹¹⁾ dargestellt.

Genaue Untersuchungen der cis-trans-Isomerie oder der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie dieses Systems wurden bisher nicht vorgenommen.

22) Die reinen Tautomeren

221) Darstellung der Tautomeren

Die übliche Darstellungsmethode, durch alkalische Aldoladdition von Acetaldehyd und Aceton mit anschließender Wasserabspaltung in Gegenwart von Jod, liefert ein Pentenon-Rohprodukt, das beträchtliche Mengen an Verunreinigungen, z.B. Crotonaldehyd und Mesityloxid, enthält. Durch Destillation über eine 60 cm Drehbandkolonne wurde die Pentenon-Mittelfraktion stark angereichert und schließlich durch präparative Gaschromatographie ein reines trans-Penten-(2)-on-(4) erhalten.

Cis-Penten-(2)-on-(4) wurde nach einem Hinweis von R. Mecke und K. Noack⁷⁾ dargestellt durch Isomerisierung von trans-Penten-(2)-on-(4) in Gegenwart von 0,1% Jod, wobei die entstehende cis-Verbindung laufend über eine Drehbandkolonne abdestilliert wurde. Aus diesem Anreicherungsprodukt konnte durch präparative Gaschromatographie das reine cis-Penten-(2)-on-(4) erhalten werden.

Penten-(1)-on-(4) wurde nach der Vorschrift von M. Gaudemar⁴⁷⁾ in 98%-iger Reinheit erhalten. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie konnte dieses Produkt noch weiter angereichert werden.

222) Eigenschaften

Die Isomeren lassen sich unter Stickstoff im Kühlschrank einige Zeit unverändert aufbewahren. Vor allem bei der dekonjugierten Form tritt unter diesen Bedingungen jedoch bereits nach einigen Wochen eine merkliche Isomerisierung ein.

Siedepunkte: trans-Penten-(2)-on-(4) Kp_{100} : 66°

cis-Penten-(2)-on-(4) Kp_{100} : 46°

Penten-(1)-on-(4) Kp_{100} : 52°

Die Struktur der Isomeren wurde zugeordnet auf Grund der UV- und IR-Spektren^{7,9)} und der NMR-Spektren.

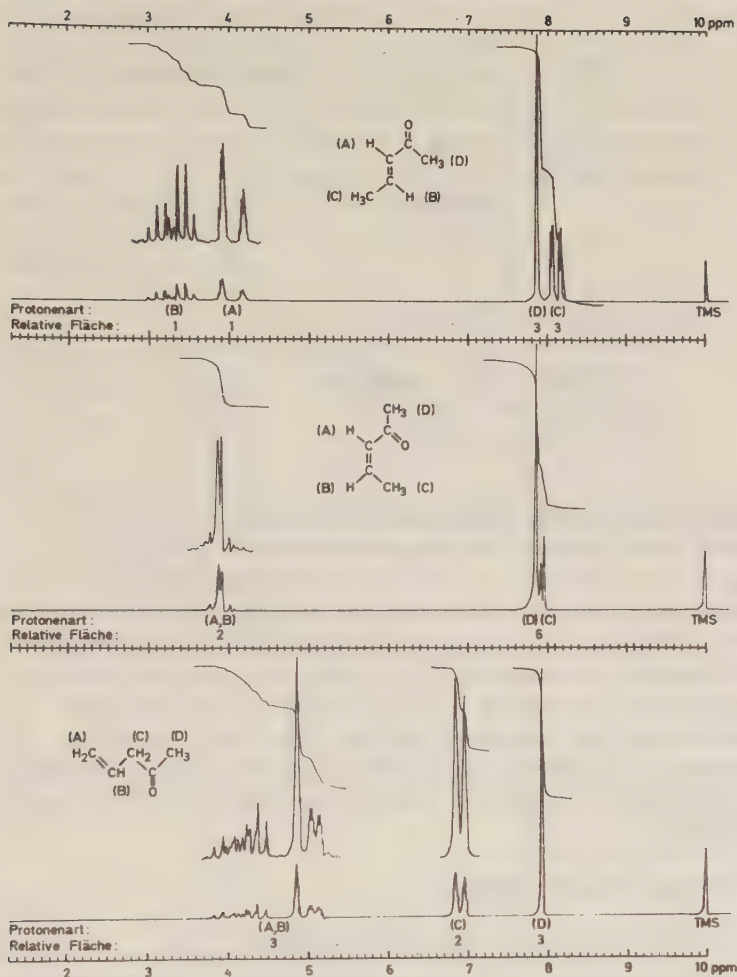


Abb.10: NMR-Spektren von trans-Penten-(2)-on-(4), cis-Penten-(2)-on-(4) und Penten-(1)-on-(4).

Substanz	Struktur	Protonen			
III	$ \begin{array}{c} \text{(A) H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{(D)} \\ \parallel \\ \text{(C) H}_3\text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{(B)} \end{array} $	(A)	(B)	(C)	(D)
		4,04	3,27	8,11	7,86
IV	$ \begin{array}{c} \text{(A) H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{(D)} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{O} \\ \parallel \\ \text{(B) H} \quad \text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{(C)} \end{array} $	(A)	(B)	(C)	(D)
		3,9	7,94	7,87	
V	$ \begin{array}{c} \text{(A) H}_2\text{C} \quad \text{(C) CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{(D)} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{CH} \quad \text{C} \quad \text{O} \end{array} $	(A)	(B)	(C)	(D)
		3,8-5,2	6,90	7,94	

Im NMR-Spektrum von trans-Penten-(2)-on-(4)^{11,48,49,50,51)} finden sich folgende Kopplungskonstanten: $J_{AB} = 15,5$ Hz, $J_{BC} = 6,4$ Hz und $J_{AC} = 1,4$ Hz. Diese Kopplungskonstanten sind charakteristisch für trans-Olefine vom Typ ABX₃. Im Spektrum von cis-Penten-(2)-on-(4)^{11,48)} sind 2 Gruppen von Protonen zu erkennen, die Signale der Vinylprotonen bei 3,9 ppm und die Signale der Methylprotonen bei 7,9 ppm. Das Spektrum von Penten-(1)-on-(4) zeigt drei Arten von Protonen im Verhältnis 3:2:3 mit chemischen Verschiebungen, die charakteristisch sind für Vinyl-, Methylen- und Acetylprotonen.

23) Umwandlung der Isomeren

231) Katalysatoren für die Isomerisierung

Als Katalysatoren für die Isomerisierung der Pentenone eignen sich starke Säuren oder Basen, wie schon M. E.-E. Blaise⁴⁶⁾ gefunden hat. Für kinetische Studien sind sie jedoch unbrauchbar, da sie gleichzeitig eine starke Kondensation bewirken. Aus diesem Grund führte auch eine heterogene Katalyse mit Aluminiumoxid in diesem Falle nur zu schwankenden Werten. Die nachfolgenden Gleichgewichtseinstellungen wurden daher mit Triäthylamin als Katalysator durchgeführt, welches nur in untergeordnetem Maße Nebenreaktionen bewirkt. Leider

katalysieren die Amine sowohl die cis-trans Umwandlung als auch die Dekonjugierung, so daß stets nur kombinierte Gleichgewichte gemessen werden können.

232) Das Isomerisierungsgleichgewicht

Das kombinierte Gleichgewicht wurde eingestellt, ausgehend von den reinen Isomeren unter Zusatz von 1% Triäthylamin als Katalysator. Für das Gleichgewicht erhält man bei Temperaturen zwischen 20° und 100° folgende Werte:

Temperatur in °C	% III	% IV	% V
20,0	98,7	1,2 ₅ ± 0,2	0,09 ± 0,02
40,0	98,3	1,5 ± 0,2	0,18 ± 0,02
60,0	97,9	1,8 ± 0,2	0,28 ± 0,03
80,0	96,9	2,6 ± 0,2	0,46 ± 0,03
100,0	96,1	3,2 ± 0,2	0,68 ± 0,05

Tab.11: Gleichgewichtswerte des Pentenonsystems von 20° bis 100°C.

Die Temperaturabhängigkeit des Isomerisierungsgleichgewichts verdeutlicht die folgende Abbildung:

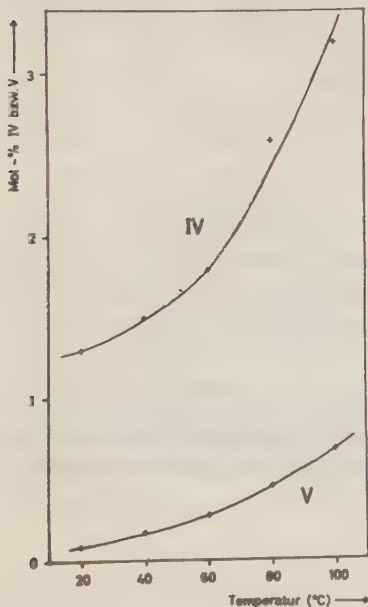


Abb.11: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtswerte der Isomeren IV und V.

233) Bestimmung von energetischen Größen

Für die Gleichgewichtskonstanten der cis-trans-Isomerie K_1 , der Dreikohlenstoff-Tautomerie von trans-Penten-(2)-on-(4) K_2 und der Dreikohlenstoff-Tautomerie von cis-Penten-(2)-on-(4) K_3 gilt, solange man Aktivitätskoeffizienten vernachlässigen kann, daß K_1 nur von der Konzentration an III und IV im kombinierten Gleichgewicht, K_2 nur von der Konzentration an III und V und K_3 nur von der Konzentration an IV und V abhängig ist. Dies bedeutet, daß aus den Werten für das kombinierte Gleichgewicht direkt die Werte der Einzelgleichgewichte entnommen werden können. Betrachtet man in Tab.11 nur die Werte der cis-trans-Isomeren, so kann aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Reaktionsenthalpie der cis-trans-Isomerie zwischen III und IV errechnet werden. Die Abb.12 gibt den negativen Logarithmus der Massenwirkungskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur wieder. Aus der Steigung der Geraden entnimmt man für die Reaktionsenthalpie $\Delta H^0 = 2,9 \pm 0,3$ kcal/Mol.

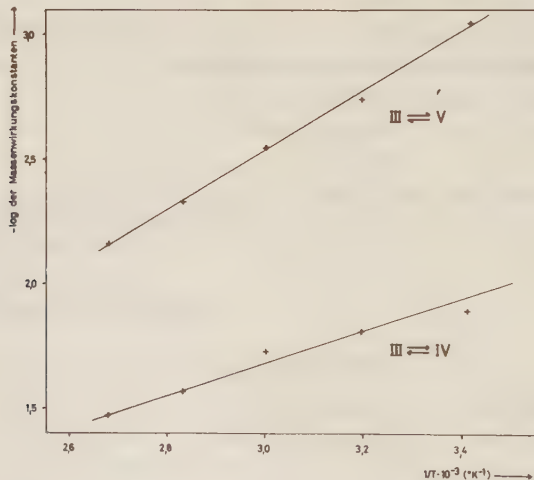


Abb.12: Linearer Zusammenhang zwischen dem negativen Logarithmus der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur.

Temperatur in °K ±0,1	$K_1 = \frac{x_{IV}}{x_{III}}$	Freie Standardreaktions- enthalpie ΔG_T^0 in kcal/Mol
293	0,0127	2,54
313	0,0153	2,60
333	0,0184	2,64
353	0,0268	2,54
373	0,0333	2,52

Tab.12: Freie Standardreaktionsenthalpie der cis-trans-Isomerie des Penten-(2)-on-(4).

Die Freie Standardreaktionsenthalpie (Tab.12) erweist sich im betrachteten Temperaturbereich als konstant. Als Mittelwert erhält man $\Delta G^0 = 2,57 \pm 0,07$ kcal/Mol.

In derselben Weise läßt sich unter Verwendung der Konzentrationangaben für III und V im kombinierten Gleichgewicht ein Wert für die Reaktionsenthalpie der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie der trans-Verbindung bestimmen (Abb. 12 und Tab.13). Man erhält $\Delta H^0 = 5,5 \pm 0,3$ kcal/Mol.

Die Gleichgewichtskonstante gestattet die Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpien:

Temperatur in °K	$K_2 = \frac{x_V}{x_{III}}$	Freie Standard- reaktionsenthalpie ΔG_T^0 in kcal/Mol	Reaktions- entropie ΔS^0 in cal/°K·Mol
293	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \pm 0,12$	4,9
313	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \pm 0,08$	5,0
333	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \pm 0,06$	4,9
353	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \pm 0,04$	5,0
373	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$3,67 \pm 0,03$	4,9

Tab.13: Reaktionsentropie und Freie Standardreaktionsenthalpie der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie des trans-Penten-(2)-on-(4).

Die Reaktionsentropien wurden daraus mit Hilfe des Wertes für die Reaktionsenthalpie berechnet und erweisen sich im betrachteten Temperaturgebiet als konstant. Ihr Mittelwert

beträgt 5 ± 1 cal/ $^{\circ}$ K-Mol.

Auf dieselbe Weise läßt sich aus den Gleichgewichtswerten von IV und V der Tab.11 die Gleichgewichtskonstante für die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie zwischen cis-Penten-(2)-on-(4) und Penten-(1)-on-(4) entnehmen. Für 20°C errechnet sich ein Gleichgewichtswert von 7 ± 2 % V, für 100°C ein solcher von 18 ± 2 % V. Die Energiewerte bestimmt man besser auf Grund des Gesetzes der konstanten Wärmesummen von Hess aus der Differenz der Werte für die cis-trans-Isomerie und die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie der trans-Verbindung. Für die Reaktionsenthalpie der Dekonjugierung von cis-Penten-(2)-on-(4) erhält man auf diese Weise 2,6 kcal/Mol. Die Abb.13 veranschaulicht die energetischen Verhältnisse beim Pentenonsystem:

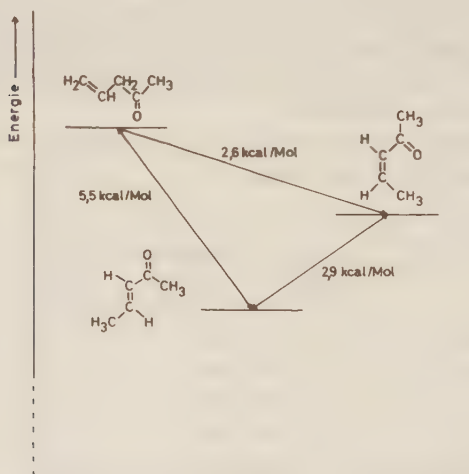


Abb.13: Energieschema der Pentenon-Isomeren.

234) Kinetik der Isomerisierung

Durch die Überlagerung von cis-trans-Isomerie und Drei-Kohlenstoff-Tautomerie im Pentenonsystem wird der kinetische Ablauf der Isomerisierung relativ kompliziert. Es soll daher im Folgenden darauf verzichtet werden, Geschwindigkeitskonstanten oder Reaktionsordnungen zu ermitteln, sondern nur an Hand von Diagrammen die Kinetik der Isomerisierung veranschaulicht werden. Die Isomerisierung wurde ausgehend von den reinen Substanzen unter Zusatz von 1% Triäthylamin als Katalysator bei 20,0°C ausgeführt.

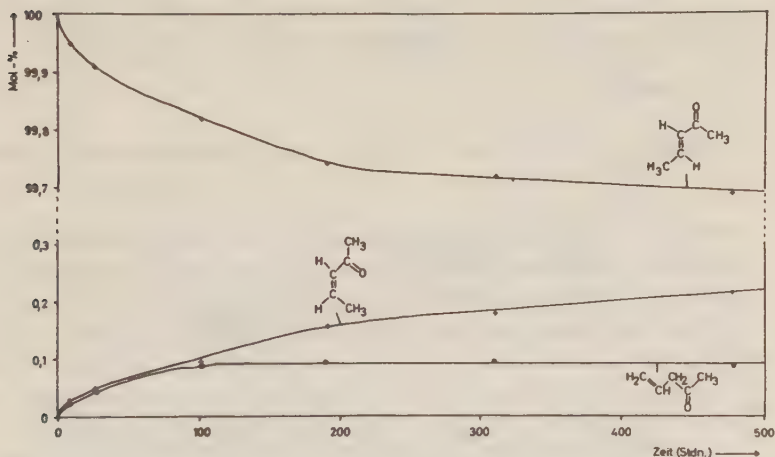


Abb.14: Isomerisierung von trans-Penten-(2)-on-(4);
1% Triäthylamin, 20,0°C.

Die Isomerisierung von trans-Penten-(2)-on-(4) (Abb.14) führt in einer Parallelreaktion zur cis-Verbindung (IV) und zur dekonjugierten Form (V). Die trans-cis Umwandlung verläuft sehr langsam, während die Gleichgewichtskonzentration an V sich bereits nach 120 Stunden eingestellt hat.

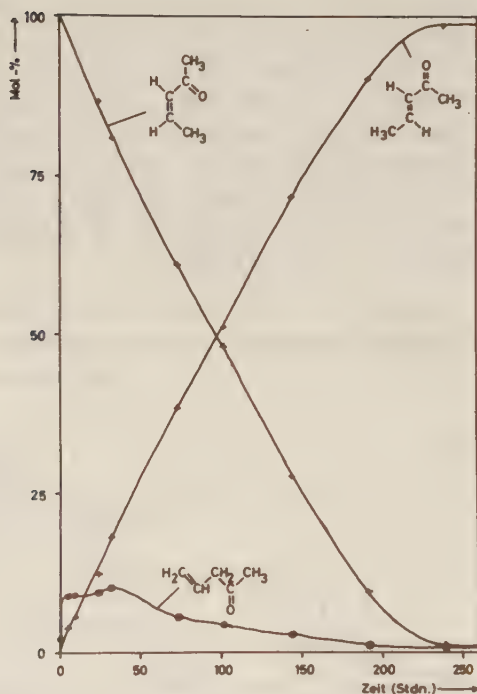


Abb.15: Isomerisierung von cis-Penten-(2)-on-(4); 1% Tri-äthylamin, 20,0°C (Die Kurve von Penten-(1)-on-(4) ist 10-fach überhöht).

Bei der Isomerisierung von cis-Penten-(2)-on-(4) (Abb.15) stellt sich nach ca. 5 Stunden ein Wert von etwa 1% V ein, der nahezu 50 Stunden konstant bleibt und erst dann allmählich mit fortschreitender Isomerisierung auf den Gleichgewichtswert abfällt. Erklären läßt sich diese Erscheinung, wenn man annimmt, daß die cis-trans Umwandlung teilweise in Form einer Folgereaktion über die dekonjugierte Form als Zwischenprodukt verläuft.

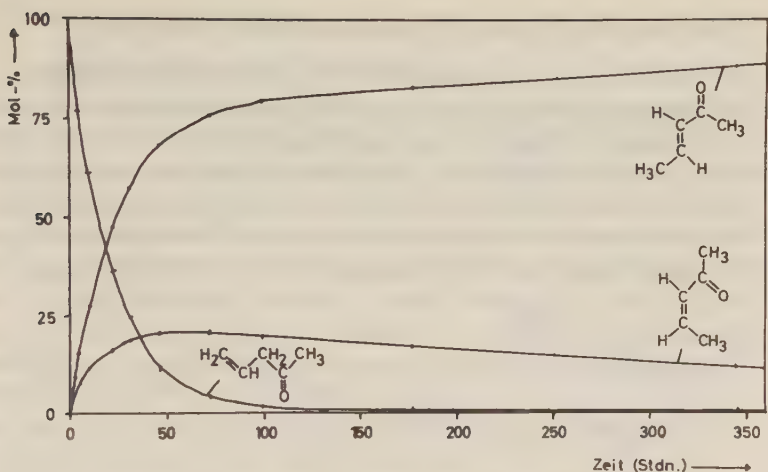


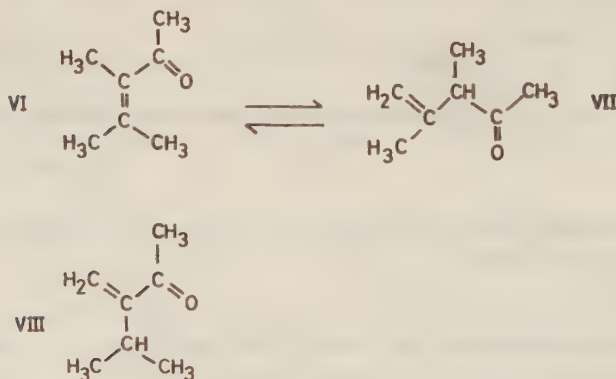
Abb.16: Isomerisierung von Penten-(1)-on-(4); 1% Triäthylamin, 20,0°C.

Die Isomerisierung von Penten-(1)-on-(4) (Abb.16), der energiereichsten Verbindung des Pentenonsystems (Abb.13), liefert in einer kinetisch kontrollierten Parallelreaktion die cis- und die trans-Form gleichzeitig. Dabei wird ein Anstieg der Konzentration an IV weit über die Gleichgewichtskonzentration beobachtet. Nachdem V verbraucht ist, beherrscht nur noch die langsame cis-trans-Umwandlung das Bild, welche schließlich zu den Gleichgewichtskonzentrationen führt. Unter Vernachlässigung der Rückreaktionen, die wesentlich langsamer verlaufen als die Hinreaktion, kann man im Anfangsbereich der Isomerisierung für die Abnahme an V das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung anwenden. Als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erhält man $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ Stdn.}^{-1}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Stdn.}^{-1}$) für die Isomerisierung von Isomesityloxid unter denselben Bedingungen.

Ein ähnliches kinetisches Verhalten findet man auch bei den cis-trans-Isomeren des Hexadien-(2,4)⁵²⁾, bei denen ebenfalls ein System von 3 Isomeren mit ähnlichen energetischen Verhältnissen vorliegt.

3) Die Tautomerie des 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)

2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) (VI), auch α -Methylmesityl-oxid genannt, kann sich unter geeigneten Bedingungen in 2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4) (VII) umwandeln und umgekehrt, wobei sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ausbildet. Die Verbindung (VIII), das 2-Methyl-3-methylen-pentan-4-on, läßt sich dagegen weder in VI noch in VII überführen; auch eine umgekehrte Isomerisierung wurde nicht beobachtet.



31) Literaturübersicht

Bei der Umsetzung von Trimethyläthylen mit Acetylchlorid erhielten J. Colonge und K. Mostafavi⁵³⁾ ein Gemisch aus VI und VII. Durch fraktionierte Kristallisation der Semicarbazone konnten sie daraus das 2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4) erstmals isolieren. Die Auftrennung des Gemisches aus der konjugierten und der unkonjugierten Form, wie es bei allen Darstellungsmethoden entsteht, kann aber einfacher durch fraktionierte Destillation erreicht werden, wie eine Reihe von Autoren^{54,55,56)} feststellen.

Nach R. Mecke und K. Noack⁷⁾ liegen im Gleichgewichtszustand 50% der unkonjugierten Form neben der konjugierten vor. Dieser Gleichgewichtswert stimmt mit unseren Ergebnissen nicht überein.

32) Die reinen Tautomeren

321) Die Darstellung der Tautomeren

Die Darstellung von α -Methylmesityloxid nach der Vorschrift von R. Heilmann, G. de Gaudemar und K. Noack⁵⁴⁾ führt zu einem Gemisch der konjugierten und unkonjugierten Form. Die Lage der Siedepunkte der Tautomeren erlaubt ihre vollständige Trennung durch fraktionierte Destillation. Die so erhaltenen Tautomeren sind jedoch noch mit kleineren Mengen von Verunreinigungen behaftet, deren Abtrennung durch Destillation nicht möglich ist. Die weitere Reinigung von α -Methylmesityloxid erfolgte deshalb durch präparative Gaschromatographie.

Die unkonjugierte Form kann einfacher über ihr Semicarbazon gereinigt werden, eine Reinigungsmethode, die auf G. A. R. Kon⁵⁷⁾ zurückgeht. Man stellt dazu das Semicarbazon von VII her, befreit es durch Umkristallisieren von den Verunreinigungen und erhält nach der Zerlegung mit verdünnter Salzsäure das 2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4) in sehr reiner Form. 2-Methyl-3-methylen-pentan-4-on kann dargestellt werden durch Aldolreaktion von Formaldehyd und Methyl-isobutylketon mit nachfolgender Dehydratisierung des Aldols in Gegenwart von 1% Jod. Die Abtrennung einer geringen Menge an Iso-butyl-vinyl-keton kann nicht durch fraktionierte Destillation, wohl aber durch präparative Gaschromatographie erfolgen.

322) Eigenschaften

α -Methylmesityloxid und seine Isoform sind die beständigsten der in dieser Arbeit untersuchten Tautomeren. Bei Raumtemperatur unter Stickstoff lassen sie sich lange Zeit unverändert aufbewahren.

Siedepunkte: 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) Kp_{44} : 72°

2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4) Kp_{44} : 52°

Die physikalischen Eigenschaften, die UV- und IR-Spektren^{7,9,38,58,59)} sind in der Literatur beschrieben. Die NMR-Spektren¹²⁾ seien nachfolgend abgebildet und diskutiert.

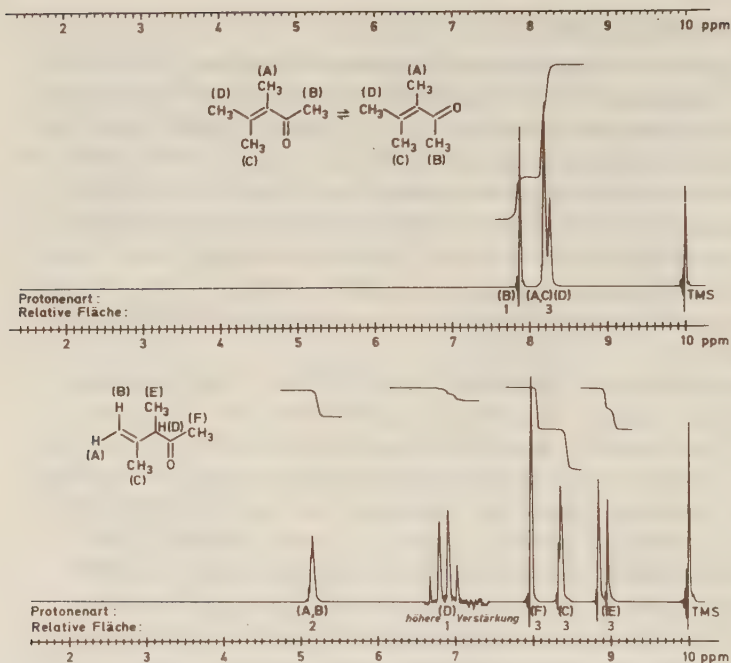


Abb.17: NMR-Spektren von α -Methylmesityloxid und α -Methylisomesityloxid.

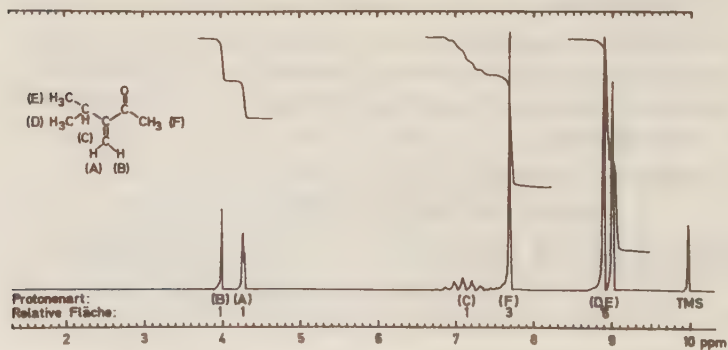


Abb.18: NMR-Spektrum von 2-Methyl-3-methylen-pentan-4-on.

Substanz	Struktur	Protonen					
VI		(A)	(B)	(C)	(D)		
		8,19	7,88	8,19	8,26		
		S	S	S	S		
			3	A+C+D= 9			
VII		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
		5,14		8,35	6,86	8,90	7,97
		M		M	Q	D	S
		2		3	1	3	3
VIII		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
		4,30	4,03	7,12		8,99	7,73
		D	S	H		D	S
		1	1	1		6	3

α -Methylmesityloxid ist ein tetrasubstituiertes Äthylen-derivat und so fehlen in seinem Spektrum die olefinischen Protonen. Die Acetylprotonen erscheinen in ihrer üblichen Lage bei 7,9 ppm. Die restlichen drei Methylgruppen geben eng beisammen liegende Signale. Das Signal der Methylgruppe am β -Kohlenstoffatom in cis-Stellung zur Carbonylgruppe ist nach etwas tieferem Feld verschoben als das in der trans-Stellung und fällt mit dem der Methylgruppe (A) zusammen. Die geringe Differenz der Methylgruppensignale am β -Kohlenstoffatom wirft die Frage auf, ob beim α -Methylmesityloxid tatsächlich so ausschließlich die s-cis-Konstellation vorliegt, wie es in der Literatur angenommen wird. Die s-trans Anordnung dürfte hier wahrscheinlich mitbeteiligt sein. Im Spektrum der Isoform treten die olefinischen Protonen wieder auf; sie koppeln mit einer Kopplungskonstanten von ca. 1 Hz mit den Protonen der Methylgruppe (C). Eine weitere Kopplung von 7 Hz findet sich zwischen dem Proton (D) und der Methylgruppe (E).

Im Spektrum von VIII sind die beiden olefinischen Protonen gut aufgelöst in zwei Signale bei 4,03 ppm und 4,30 ppm. Das Proton (C) koppelt mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz mit den Methylprotonen der Isopropylgruppe. Das Protonensignal von (C) ist deshalb zu einem Heptett aufgespalten, während die Methylprotonen als Dublett im Spektrum erscheinen.

33) Umwandlung der Tautomeren

331) Das Tautomeriegleichgewicht

Auch hier verdienen Amine als Isomerisierungskatalysatoren den Vorzug, weil sie kaum Nebenreaktionen geben. Infolge der geringen Beweglichkeit des Systems sind höhere Temperaturen erforderlich, um das Gleichgewicht in annehmbarer Zeit zu erreichen.

Das Gleichgewicht zwischen 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) und seinem unkonjugierten Isomeren wurde bei 80°, 100° und 120°C eingestellt. Dabei wurde bei den beiden höheren Temperaturen von den reinen Tautomeren ausgegangen, während bei 80° aus Zeitgründen eingewogene Gemische verwendet wurden, deren Konzentrationen in der Nähe des Gleichgewichtes lagen. Die Reaktion wurde in Ampullen durchgeführt, welche durch Einhängen in einen Ölthermostaten auf konstanter Temperatur (±0,1-0,2°) gehalten wurden.

Die Gleichgewichtswerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temperatur in °C	Ausgangs- verbindung	Mittelwerte in % VII	Gleichgewichtswert	
			% VII	% VIII
80,0	Gemisch	15,9		
80,0	"	16,1	16,0	84,0
100,0	VI	17,5		
100,0	VII	17,7	17,6	82,4
120,0	VI	19,4		
120,0	VII	19,6	19,5	80,5

Tab.14: Gleichgewichtswerte von 80° bis 120°.

Als Katalysator wurde in diesem Fall Diäthylamin verwendet, das die Isomerisierung wesentlich stärker katalysierte als Triäthylamin. Die Gleichgewichtseinstellung wurde bei 120° aber auch in Gegenwart von 2% Triäthylamin bzw. 10% basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I vorgenommen. Die Werte liegen mit 19,7 und 19,2 % noch gut innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,4-0,5$ %.

332) Isomerisierungsversuche mit 2-Methyl-3-methylen-pentan-on-(4)

Versuche, 2-Methyl-3-methylen-pentan-on-(4) in Gegenwart von 1% p-Toluolsulfonsäure, 1% Diäthylamin oder 1% Natrium-methylat zu isomerisieren, brachten keinen Erfolg. In keinem Fall entstand α -Methylmesityloxid oder seine Isoform. Auch umgekehrt wurde bei der Isomerisierung dieser Verbindungen nie die Entstehung von 2-Methyl-3-methylen-pentan-on-(4) beobachtet. Unter energischen Bedingungen (8 Tage bei 120°) trat keine Isomerisierung, wohl aber starke Kondensation ein. Ein Versuch einer heterogenen Katalyse an basischem Aluminiumoxid brachte dasselbe Ergebnis. Dies bedeutet, daß zumindest in diesem speziellen Fall des α -Methylmesityloxids eine Wanderung der Doppelbindung aus der α,β - in die α',β' -Stellung nicht möglich ist.

333) Berechnung_von_Energiegrößen

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage gestattet es, die Reaktionsenthalpie des Systems zu berechnen. Trägt man, wie es in Abb.19 geschehen ist, den Logarithmus der Massenwirkungskonstanten in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur auf, so läßt sich durch die Punkte eine Gerade legen. Aus der Steigung der Geraden erhält man für die Reaktionsenthalpie $\Delta H^{\circ} = 1,7 \pm 0,3$ kcal/Mol.

Weiterhin läßt sich aus der Massenwirkungskonstanten die Freie Standardreaktionsenthalpie bestimmen und mit ihrer Hilfe ein Entropiewert berechnen, der von 80° bis 120° praktisch unabhängig von der Temperatur ist (Tab.15).

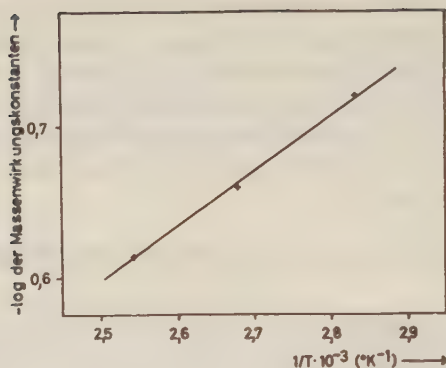


Abb.19: Linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur.

Temperatur in °K	Mol-% VII	$K_x = \frac{x_{VII}}{x_{VI}}$	Freie Standard- reaktionsenthalpie ΔG_T^0 in kcal/Mol	Reaktions- entropie ΔS^0 in cal/°K·Mol
353	16,0±0,4	0,190	1,16±0,02	1,5
373	17,6±0,4	0,214	1,13±0,02	1,5
393	19,6±0,4	0,244	1,10±0,02	1,5

Tab.15: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage zwischen VI und VII; Enthalpien und Entropie.

334) Gleichgewichtseinstellung bei 20°

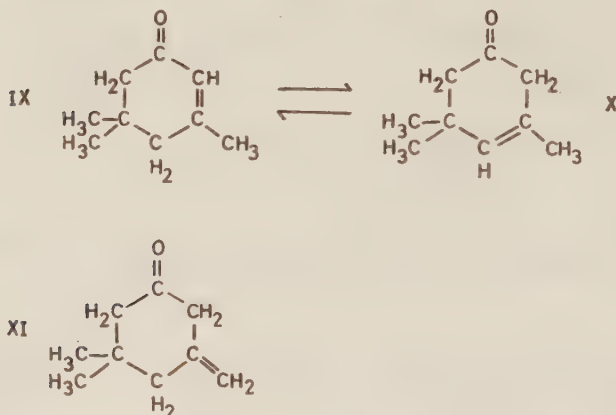
Die Gleichgewichtseinstellung bei 20,0°C in ätherischer Lösung gelang mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I nach der Methode, wie sie beim Mesityloxid beschrieben wurde. Das dort übliche Verhältnis von Tautomeren zu Katalysator (1:20) mußte in diesem Fall, infolge der geringen Beweglichkeit des Systems, auf 1:100 erhöht werden. Die gute Übereinstimmung der Gleichgewichtswerte, die ausgehend von beiden Tautomeren gemessen wurden, veranschaulicht die folgende Tabelle.

Ausgangsstoff	Gleichgewichtswert in % VII	
VI	12,6	
VI	12,7	
VII	12,8	Mittelwert 12,7 % VII
VII	12,6	

Tab.16: Gleichgewichtswert bei 20,0°C in ätherischer Lösung.

4) Die Tautomerie des Isophorons

3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1), mit Trivialnamen Isophoron (IX) genannt, vermag ein Tautomeriegleichgewicht mit seiner unkonjugierten Form, dem 3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(1) (X), einzustellen:



Eine weitere Verbindung, 3,3-Dimethyl-5-methylen-cyclohexanon-(1) (XI), die theoretisch ebenfalls in diesem System auftreten könnte, wurde nicht gefunden.

41) Literaturübersicht

Isophoron, das als technisches Lösungsmittel weite Anwendung findet, ist eine gut untersuchte Verbindung. Dagegen ist über sein β,α -ungesättigtes Tautomeres, dem 3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(1), nur wenig bekannt. Diese Verbindung wurde von M. S. Kharasch und P. O. Tawney⁶⁰⁾ dargestellt durch Behandlung von Isophoron mit Methylmagnesiumbromid in Gegenwart von 2 Mol-% Eisen-(III)-chlorid. Die Frage, ob es sich bei der so entstandenen Verbindung um die Enolform oder das β,α -ungesättigte Tautomere des Isophorons handelt, wurde von denselben Autoren⁶¹⁾ durch Messung der UV- und IR-Spektren der Verbindung zugunsten des dekonju-

gierten Ketons entschieden. Ihre Versuche ergaben auch, daß bei der Isomerisierung mit Kaliumhydrogensulfat oder mit Eisessig die unkonjugierte Verbindung vollständig in die konjugierte Form übergeht. Diese Umlagerung wurde an Hand des Brechungsindex des Tautomerengemisches verfolgt. Verwendung fand das unkonjugierte Tautomere als Ausgangsprodukt bei Carotinoidsynthesen⁶²⁾.

42) Die reinen Tautomeren

421) Die Darstellung der Tautomeren

Das handelsübliche Isophoron und ein Präparat, das nach der Vorschrift von E. Knoevenagel und C. Fischer⁶³⁾ dargestellt wurde, enthielten stets einige Prozent der dekonjugierten Form und eine geringe Menge weiterer Verunreinigungen. Reines Isophoron läßt sich aus diesem Rohprodukt leicht durch Destillation über eine Drehbandkolonne erhalten.

3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(1) kann man darstellen nach der Vorschrift von M. S. Kharasch und P. O. Tawney⁶⁰⁾. Leichter und in großer Menge ist es aber zugänglich durch einfache Isomerisierung von Isophoron in Gegenwart von 0,3% p-Toluolsulfonsäure bei einer Badtemperatur von 200°, wobei das entstehende unkonjugierte Keton auf Grund seines wesentlich tieferen Siedepunktes in dem Maße aus dem Gleichgewichtsgemisch, am besten durch Destillation über eine Drehbandkolonne, entfernt wird, in dem es entsteht. Durch nochmalige Destillation dieses Anreicherungsproduktes über eine Kolonne läßt sich ein reines Produkt erhalten.

422) Eigenschaften der Tautomeren

Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Verbrennungsanalyse, durch die gaschromatographische Analyse und die Spektren kontrolliert. Dabei zeigte sich, daß die unkonjugierte Form auch unter Stickstoff im Kühlschrank nur einige Wochen in reiner Form haltbar ist.

Zur Identifizierung der Tautomeren wurden die Spektren herangezogen. Die UV- und IR-Spektren sind bereits beschrieben^{7,9,61)}. Die NMR-Spektren seien nachfolgend abgebildet.

Siedepunkte:

Isophoron

Kp₁₄: 93°

3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(1)

Kp₁₄: 71°

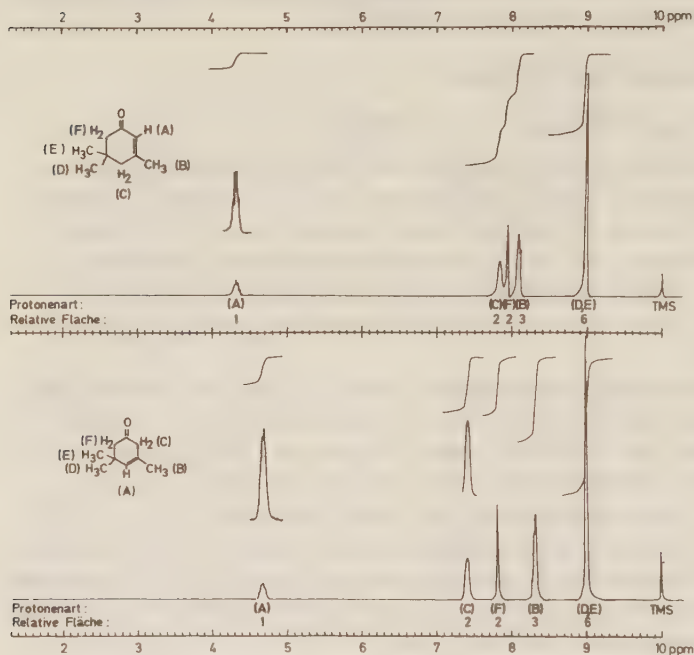


Abb.20: NMR-Spektren von Isophoron und seinem unkonjugierten Tautomeren.

Die NMR-Spektren von Isophoron^{12,64)} und dem zugehörigen unkonjugierten Tautomeren besitzen dieselbe Art und Anzahl von Protonen. In beiden Fällen wird das Signal des Protons (A), als Folge der allylischen Kopplung mit den Methylprotonen (B), mit 1,5 Hz zu einem Quartett, das Signal der Methylprotonen zu einem Dublett, aufgespalten.

Die Umgebung von (F) und damit die Lage des Signals, ist in beiden Fällen dieselbe, dagegen sind bei der unkonjugierten

Form die Signale der Methylenprotonen (C) durch die Nachbarschaft der Carbonylgruppe nach tieferem Feld verschoben.

Substanz	Struktur	Protonen					
IX		(A)	(B)	(C)	(D)(E)	(F)	
		4,32	8,08	7,84	9,00	7,95	
		Q	D	M	S	S	
		1	3	2	6	2	
X		(A)	(B)	(C)	(D)(E)	(F)	
		4,68	8,32	7,41	8,99	7,81	
		M(Q)	M(D)	M	S	S	
		1	3	2	6	2	

43) Umwandlung der Tautomeren

431) Gleichgewichtseinstellung in Substanz

Zur Gleichgewichtseinstellung in Substanz wurden die reinen Tautomeren zusammen mit 2% Triäthylamin in Ampullen eingeschmolzen und bei 120,0°C in einem Ölthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Die gaschromatographische Analyse ergab die in Tab.17 aufgeführten Gleichgewichtswerte.

Zeitpunkt der Messung	Ausgangsverbindung der Isomerisierung	Gleichgewichtswert in Mol-% X
Nach 5,0 Tagen	X	0,51
Nach 5,0 Tagen	IX	0,52
Nach 8,0 Tagen	X	0,48
Nach 8,0 Tagen	IX	0,51

Tab.17: Gleichgewichtswerte des Isophoronsystems bei 120,0°; Gemessen in Substanz.

Als Mittelwert der Messung erhält man für das Gleichgewicht bei 120°:

0,50±0,05 Mol-% X und 99,50 Mol-% IX

432) Gleichgewichtseinstellung in Lösung

Die Gleichgewichtseinstellung in Lösung wurde heterogen katalysiert durch basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I nach der beim Mesityloxid (Kapitel 134) beschriebenen Methode. Die Mittelwerte für das Gleichgewicht bei Temperaturen zwischen 20° und 60°C sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Lösungsmittel	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Gleichgewichtswert in Mol-% X
Benzol	20,0	$0,047 \pm 0,005$
Benzol	40,0	$0,105 \pm 0,01$
Benzol	60,0	$0,20 \pm 0,02$
Äther	20,0	$0,087 \pm 0,005$

Tab.18: Gleichgewichtswerte des Isophoronsystems bei 20° , 40° und 60° ; Gemessen in Lösung.

433) Energiewerte

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts, die in benzolischer Lösung von 20° bis 60° gemessen wurde, erlaubt die Berechnung einiger energetischer Größen. Trägt man den Logarithmus der Massenwirkungskonstanten in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur auf (Abb.21), so

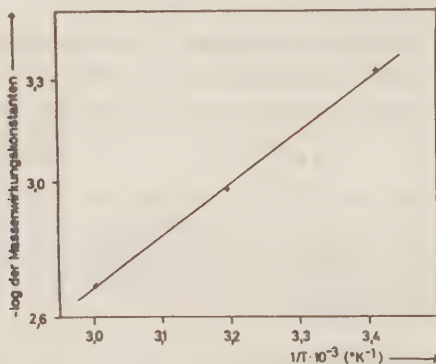


Abb.21: Linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur.

erhält man eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Reaktionsenthalpie ΔH^0 zu $7,0 \pm 0,8$ kcal/Mol berechnen. Dieser Wert kann zur Berechnung der Reaktionsentropien benutzt werden, welche in Tab.19 zusammen mit den Freien Standardreaktionsenthalpien aufgetragen sind.

Temperatur in $^{\circ}\text{K}$	Mol-% X	$K_x = \frac{x_X}{x_{IX}}$	Freie Standard- reaktionsenthal- pie ΔG_T^0 in kcal/Mol	Reaktions- entropie ΔS^0 in cal/ $^{\circ}\text{K} \cdot \text{Mol}$
293	0,047	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \pm 0,08$	8,6
313	0,105	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \pm 0,07$	8,8
333	0,20	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \pm 0,04$	8,6

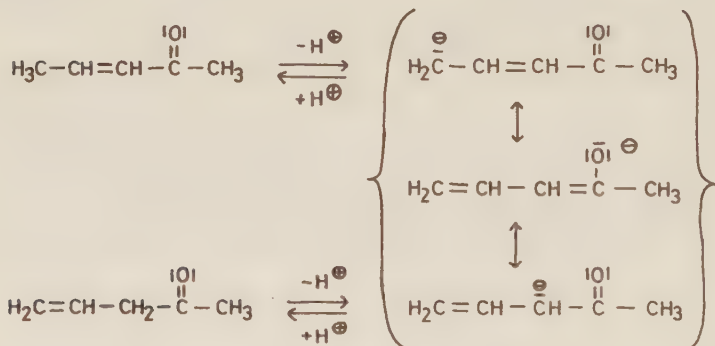
Tab.19: Freie Standardreaktionsenthalpien und Reaktionsentropie.

C. Theoretische Betrachtungen

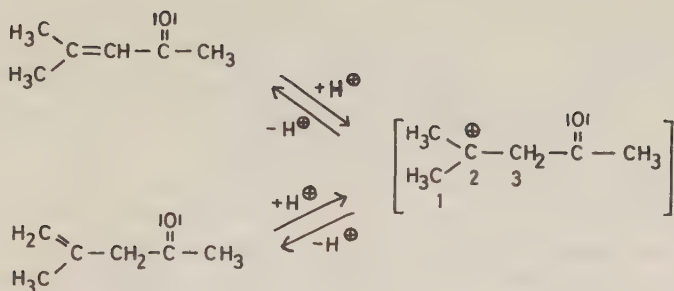
1) Mechanismus der Isomerisierung

11) Starke Basen und Säuren als Katalysatoren

C. K. Ingold^{65,66}) entwickelte 1926 für die Umwandlung von Drei-Kohlenstoff-Tautomeren unter Einwirkung von starken Basen einen Mechanismus, der später von R. P. Linstead⁶⁷) unter Einbeziehung der Enolstruktur auf ungesättigte Ketone angewandt wurde. Durch eine Anzahl weiterer Arbeiten⁶⁸⁻⁷¹) wurde der Mechanismus gestützt und ausgebaut. Aber erst die modernen Vorstellungen der Mesomerie geben die Möglichkeit, diese Umlagerung richtig zu formulieren. Dies sei am Beispiel des Pentenons getan:



Die Deprotonisierung durch die Base führt zu einem resonanzstabilisierten Anion, das durch Wiederanlagerung eines Protons eine der beiden tautomeren Formen zurückbildet. Starke Säuren vermögen in reversibler Reaktion ihr Proton auf eines der C-Atome der C=C-Doppelbindung zu übertragen. Als Zwischenprodukt entsteht ein Carbeniumion, ohne daß es zu einer vollständigen Addition der Säure kommt. Die Wiederabspaltung eines Protons kann sowohl am C-Atom 1 als auch am C-Atom 3 unter Rückbildung der Doppelbindung erfolgen. Dies sei am Beispiel des Mesityloxids formuliert:



Bei beiden Mechanismen treten als Zwischenprodukte ionische Strukturen auf, was vermutlich die Ursache für die starke Kondensation ist, die diese Gruppe von Katalysatoren als Nebenreaktion bewirkt. Für die Deprotonisierung der konjugierten und unkonjugierten Ketone bietet sich auch der Wasserstoff der Gruppierung $-\text{COCH}_3$ an. So entsteht ein Anion, das wohl zur Kondensation aber kaum zur Isomerisierung befähigt sein dürfte. Das gleiche gilt für das Kation, das durch Protonenaddition an den Sauerstoff der Carbonylgruppe bei Einwirkung starker Säuren entstehen kann. Während die Isomerisierung durch schwache Säuren, z.B. Oxalsäure, kaum noch gelingt, bewirken schwache Basen, z.B. Amine, noch eine Isomerisierung mit ausreichender Geschwindigkeit.

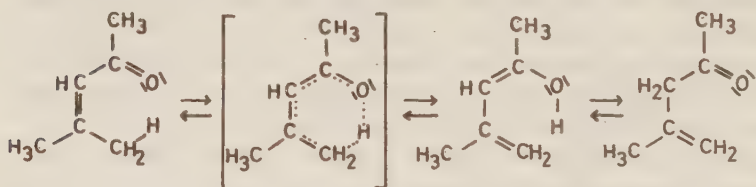
12) Amine als Katalysatoren

Mehrere Gründe lassen eine einfache Übertragung des Mechanismus bei starken Basen als Katalysatoren auf die Katalyse durch Amine, wie es H. C. Volger und W. Brackman²⁶⁾ vorschlagen, nicht ratsam erscheinen:

- Amine bewirken keine oder nur geringe Kondensation der eingesetzten Ketone.
- Auch sehr schwache Amine, wie z.B. Anilin, zeigen noch eine deutliche katalytische Wirkung.
- Ein stereospezifischer Reaktionsablauf bei ähnlichen ungesättigten Ketonen⁷²⁾ ist nur über eine Protonenverschiebung über einen 6-Zentren-Zwischenzustand zu erklären.

Besteht der einleitende Reaktionsschritt in einer Deprotonisierung, so entsteht ein Ionenpaar aus einem quartären Ammoniumion und einem resonanzstabilisierten Enolat. Dieser Komplex hat zweifellos andere Eigenschaften als das mit starkem Alkali entstehende Alkalienolat. Möglicherweise liegt hierin die Ursache für die ausbleibende Kondensation und die langsame *cis-trans*-Isomerisierung.

Bei allen α,β -ungesättigten Ketonen mit einer Methyl- oder Methylengruppe in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe, welche in *s-cis*-Konstellation vorliegen, rücken zudem die aktivierten C-H-Bindungen am γ -C-Atom und der elektronegative Carbonylsauerstoff in unmittelbare Nachbarschaft. Eine H-Wanderung vom C-Atom zum Carbonylsauerstoff und umgekehrt müßte bei entsprechender Aktivierung möglich sein. Die Formulierung eines 6-Zentren-Übergangszustandes würde in zwangloser Weise in Form einer synchronen cyclischen Elektronenverschiebung diese H-Wanderung erklären:



Die Aktivierung kann durch eine Lockerung einer C-H-Bindung am γ -C-Atom bzw. der OH-Bindung des Enols einsetzen unter Zwischenbildung eines Ammoniumenolat-Komplexes. Möglich ist aber auch eine nucleophile Anlagerung des Amins an das C-Atom der Carbonylgruppe⁷²⁾, wenn auch die noch vorhandene katalytische Aktivität bei sterisch stark gehinderten Aminen dagegen zu sprechen scheint. Andererseits ließe sich auf diese Weise der starke Abfall der Isomerisierungsgeschwindigkeit bei Einfügung einer Methylgruppe in die α -Stellung des Moleküls erklären.

Da auch sterisch stark gehinderte Amine wie die Hünig-Base noch eine deutliche Isomerisierung verursachen, läßt sich

eine Addition des Amins an die C=C-Bindung ausschließen. Ein früher diskutierter Mechanismus für die Isomerisierung, beruhend auf einer Addition des Amins an die C=C-Bindung mit anschließender Wiederabspaltung nach Art eines Hofmannschen Abbaus, erscheint damit als unwahrscheinlich³⁵⁾. Auch die im Vergleich zur Doppelbindungsumlagerung sehr langsam verlaufende cis-trans-Umlagerung von Penten-(2)-on-(4) und von trans-3-Methyl-hepten-(3)-on-(5)⁷²⁾ spricht gegen diesen Mechanismus.

Welcher dieser Mechanismen tatsächlich vorliegt, läßt sich auf Grund der Untersuchungsergebnisse nicht entscheiden, da im Verlaufe dieser Arbeit keine gezielten Untersuchungen des Mechanismus vorgenommen wurden.

Erwähnenswert ist, daß auch von anderen Autoren^{28,36)} auf Grund von Versuchen über den H-D-Austausch eine Umlagerung ungesättigter Ketone über ihre Enolform angenommen wird.

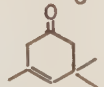
2) Theorie der Dekonjugierung

Die Untersuchungen über die Dekonjugierung im Verlaufe dieser Arbeit ergaben gewisse Gesetzmäßigkeiten für die Lage des Gleichgewichts zwischen der α,β - und β,γ -ungesättigten Form in Substanz und in Lösung. Ein solches Tautomerie-Gleichgewicht ist abhängig:

- von der Konstitution der Tautomeren
- von der Art des Lösungsmittels und
- von der Temperatur.

a) Abhängigkeit von der Konstitution

Um den Einfluß der Konstitution und Konstellation der Tautomeren auf das Gleichgewicht sichtbar zu machen, sind in nachstehender Tabelle die Gleichgewichtswerte und die zugehörigen Reaktionsenthalpien der untersuchten Tautomeriesysteme zusammengefaßt:

Gleichgewicht zwischen Normalform	Isoform	Isoform bei 20°	Reaktionsenthalpie in kcal/Mol
		0,09%	5,5
		7%	2,6
		1,3%	3,2
		12,7%*	1,7
		0,087%*	7,0

Tab.20: Zusammenfassung der Gleichgewichtswerte und Reaktionsenthalpien (*in ätherischer Lösung gemessen).

Die Lage des Gleichgewichts und damit verbunden die Neigung eines α,β -ungesättigten Ketons zur Dekonjugierung wird im wesentlichen von drei energetischen Faktoren bestimmt:

- der Größe der Konjugationsenergie
- dem Einfluß der Substituenten in Form von Hyperkonjugation bzw. induktiven Effekten und
- sterischen Faktoren, welche die Resonanzenergie beeinflussen.

In der Literatur^{73,74)} sind für das System $C=C-C=O$ Konjugationsenergien zwischen 2,4 und 6 kcal/Mol zu finden, die aus der Differenz von Hydrierungswärmen geeigneter Verbindungen bestimmt wurden.

Diese Konjugationsenergie muß bei der Dekonjugierung dem System zugeführt werden. Alle in dieser Arbeit untersuchten α,β -ungesättigten Ketone werden aber noch zusätzlich durch Hyperkonjugation bzw. die induktiven Effekte von Methylgruppen stabilisiert. Spielen nur diese energetischen Faktoren eine Rolle, wie z.B. beim trans-Penten-(2)-on-(4), so sind nur geringe Mengen an dekonjugierter Form im Gleichgewicht zu erwarten; das β,γ -ungesättigte Keton ist dann energetisch nicht begünstigt. Allein der sterische Effekt der Methylgruppen bewirkt die teilweise beträchtliche Dekonjugierung unter Gleichgewichtsbedingungen bei den anderen Systemen!

Betrachten wir die einzelnen Verbindungen:

Trans-Penten-(2)-on-(4) vermag sterisch ungehindert eine koplanare Lage einzunehmen. Es liegt demnach in der energetisch günstigeren s-trans-Konstellation vor. Die bei der Dekonjugierung aufzubringende Energie ist entsprechend hoch, der Anteil der Isoform im Gleichgewicht klein.

Die cis-Verbindung weist eine sterische Hinderung zwischen den beiden Methylgruppen auf, die das Molekül in die s-cis-Konstellation zwingt. An Acrolein⁷⁵⁾ und Butadien⁷⁶⁾ konnte gezeigt werden, daß die s-trans-Form um ca. 2 kcal/Mol stabiler ist als die s-cis-Form. Diese Abschwächung der Konjugationsenergie, möglicherweise verstärkt durch eine auch in der s-cis-Konstellation noch fortbestehende sterische Hinderung, hat als Folge einen stark erhöhten Anteil

an Isoform im Gleichgewicht.

Eine Spiegelung dieser Einflüsse auf die Resonanzenergie findet sich in Form der C=O- und C=C-Banden der ungesättigten Ketone im IR-Spektrum (siehe Tab.3). Die Verminderung der Resonanzenergie beim Übergang von trans- zu cis-Penten-(2)-on-(4) äußert sich in einer Verschiebung der Carbonylfrequenz zu größeren Wellenzahlen hin um 30 cm^{-1} .

Die Zunahme an sterischer Hinderung macht sich bemerkbar in der Zunahme von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ um 2 cm^{-1} (Aufweitung des C=C-Winkels, Abnahme des Gehaltes an p-Anteil der C=C-Bindung).

Ähnliche Verhältnisse, wie beim cis-Penten-(2)-on-(4), liegen beim Mesityloxid vor, das aber durch die zusätzliche Methylgruppe induktiv bzw. durch Hyperkonjugation begünstigt wird. Der Anteil an Isoform im Gleichgewicht nimmt gegenüber cis-Penten-(2)-on-(4) also wieder ab, die Reaktionsenthalpie zu. Entsprechend nimmt $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ um 3 cm^{-1} ab. $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bleibt gleich, da keine Änderung der sterischen Hinderung gegenüber cis-Penten-(2)-on-(4) eintritt.

Eine starke Zunahme der sterischen Hinderung beim α -Methyl-mesityloxid bedingt eine weitere Abnahme der Dekonjugierungsenergie und eine Zunahme an Isoform im Gleichgewicht. Durch die gegenseitige Behinderung der α -Methylgruppe und der an der Carbonylfunktion hängenden Methylgruppe wird der Bindungswinkel der Carbonylgruppe und der C=C-Doppelbindung aufgeweitet; eine Zunahme des p-Anteils beider Doppelbindungen ist die Folge, wie die Abnahme von $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ um 6 cm^{-1} zeigt.

Isophoron, das als Ringketon eine festgelegte s-trans-Anordnung besitzt, weist keine sterische Hinderung auf. Dadurch bedingt ist die Dekonjugierungsenergie hoch, der Anteil der Isoform im Gleichgewicht sehr klein.

Sterische Einflüsse als Ursache einer Dekonjugierung geben auch K. G. Lewis und G. J. Williams²⁷⁾ im Falle der 4-Alkylcyclohexenone und J. Maclean und R. P. A. Sneed²³⁾ für das Cycloheptenon an. In ähnlicher Weise führen N. Heap und G. H. Whitham²⁸⁾ die zunehmende Dekonjugierung von Cycloalkenonen beim Übergang von C_6 - auf C_9 -Ringe auf die zunehmende sterische Behinderung der koplanaren Anordnung zurück.

Nach der Gleichung

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

hängt der Gehalt an dekonjugierter Form im Gleichgewicht nicht allein von der Reaktionsenthalpie ΔH^0 ab, sondern auch von der Entropieänderung $T \cdot \Delta S^0$.

Im allgemeinen besteht in Bezug auf ΔS^0 die Vorstellung, daß ΔS^0 umso negativer ist, je geordneter, d.h. symmetrischer und starrer eine Molekel ist. Bei der Dekonjugierung wird die koplanare Lage des Moleküls aufgehoben und eine mehr oder weniger freie Rotation der Molekelteile möglich. Es ist daher verständlich, daß die Reaktionsentropie in allen untersuchten Fällen positives Vorzeichen besitzt. Die Reaktionsentropie der Dekonjugierung nimmt nun in derselben Weise ab, in der die sterische Beanspruchung der konjugierten Ketone in der koplanaren Lage zunimmt:

trans-Penten-(2)-on-(4)	5,0 cal/°K·Mol
Mesityloxid	2,4 "
α -Methylmesityloxid	1,5 "

Da der Entropiegewinn bei der Dekonjugierung um so kleiner sein sollte, je stärker gehindert, also ungeordneter, das konjugierte Keton ist, mag dies als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der oben geschilderten Theorie gelten.

b) Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels

Die Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichts ist bei ungesättigten Ketonen, wie das Beispiel des Mesityloxids zeigt, relativ gering, aber noch deutlich sichtbar. Die Ursache dafür ist in den geringen chemischen und physikalischen Unterschieden der konjugierten und unkonjugierten Form begründet. Ein Vergleich mit der Keto-Enol-Tautomerie zeigt demgegenüber, welche eine große Rolle Solvatationseinflüsse spielen können, wenn die Tautomeren verschiedenen chemischen Substanzklassen angehören.

Der geringe Lösungsmittelinfluß auf das Gleichgewicht hat auch zur Folge, daß dieses in erster Näherung unabhängig ist von der Konzentration der Lösung. Dies ist wichtig, da in dieser Arbeit Aktivitätskoeffizienten unberücksichtigt blieben.

c) Abhängigkeit von der Temperatur

Die Gleichgewichtslage eines Drei-Kohlenstoff-Systems ist temperaturabhängig. Ist die Dekonjugierung eine endotherme Reaktion, was bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen der Fall ist, wie das positive Vorzeichen der Reaktionsenthalpie in Tab.20 zeigt, dann steigt der Anteil des unkonjugierten, energiereicheren Tautomeren im Gleichgewichtszustand mit zunehmender Temperatur. Dies entspricht dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier und Braun.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen:

Die IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahl-IR-Spektrographen Nr.86 der Firma Leitz, Wetzlar, aufgenommen. Für die Aufnahme sei Herrn Dr. A. Haag und Fr. R. Schmidt herzlich gedankt.

Als UV-Spektrometer stand ein Beckman-Spektrophotometer Modell DB und ein Leitz-Unicam zur Verfügung. Alle UV-Spektren wurden in n-Heptan als Lösungsmittel gemessen. Die Angaben für die dekonjugierten Verbindungen beruhen auf Spektren, die uns Herr Prof. Dr. H.-H. Percampus, Braunschweig, der die Substanzen für die DMS-Kartei zwischen 182 und 500 m μ vermessen hat, freundlicherweise zur Verfügung stellte.

Die NMR-Spektren wurden am japanischen Gerät Jeol (60 MHz) vermessen. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Für die Aufnahme sei den Herren Dr. Geibel, Dr. Hofmann und Dr. Maercker herzlich gedankt. Die Analysen führte Herr Zankl am hiesigen Institut aus, wofür ihm herzlich gedankt sei.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten ausgeführt:

F u. M 810 Research Gas Chromatograph mit FID

Varian Aerograph Autoprep 705 mit FID

Perkin-Elmer Fraktometer F 116 mit WLD

Varian Aerograph 400 mit FID

Die in der Arbeit für Isomerisierungen, UV-Spektroskopie u.s.w. benutzten Lösungsmittel und die als Katalysatoren verwendeten Amine wurden grundsätzlich in gereinigter Form verwendet.

1) Mesityloxid

11) Herstellung der reinen Tautomeren

Zur Reinigung des Tautomerengemisches schüttelt man 100 g käufliches "Mesityloxid" (Fluka) mit 100 g Natriumdisulfit (Riedel de Haën Nr. 13459) und 4 g Ätznatron in 280 ml Wasser, bis nur noch einige Ölflecken auf der wäßrigen Lösung schwimmen. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther beseitigt man die zurückgebliebenen Verunreinigungen. Die wäßrige Lösung der Bisulfitverbindung wird bei 0° mit 200 g 40-proz. Natronlauge (0°) und 250 ml gekühltem Äther versetzt. Die Mischung wird 8 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln zwischen 0° und +5° gehalten. Danach gibt man 600 ml Wasser zu, trennt die Ätherschicht ab und schüttelt noch zweimal mit je 150 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird über eine 30 cm hohe Kolonne mit Glaswendeln abdestilliert. Ausbeute 60 g.

Mesityloxid (I): 160 g vorgereinigtes Tautomerengemisch schüttelt man mit 80 g Natriumdisulfit und 3,2 g Ätznatron in 160 ml Wasser. Nach 60 Min. wird das Mesityloxid abgetrennt, einmal mit Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und rasch im Vakuum über eine Kolonne mit Glaswendeln (30 cm) destilliert. Ausbeute 102 g (63% d. Th.), Kp_{28} : 41°, Reinheit 99,95 - 99,98%.

Isomesityloxid (II): 400 g vorgereinigtes Gemisch werden mit 4 g Dicyclohexylamin versetzt und bei Normaldruck unter Stickstoff über eine 1 m Kolonne mit Stahlwendeln langsam destilliert. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 gingen bei 122° in 64 Stdn. 320 g über; trotzdem kondensierte sich nur etwa 1% des Einsatzes. Bei dem früher üblichen Katalysator p-Toluolsulfonsäuremonohydrat¹⁹⁾ waren es etwa 20%. Das Destillat, das ca. 72% II enthält, wird einmal mit n Salzsäure und zweimal mit 0,5 n Natronlauge ausgeschüttelt, um gelb gefärbte Oxydationsprodukte zu entfernen. Dabei soll die Temperatur unter 10° gehalten werden. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat

wird an einer 1 m Kolonne mit Stahlwendeln im Vakuum destilliert. Im Verlauf von 40 Stdn. erhält man 190 g II mit dem Kp_{39} : 43° , das noch 1-3% Mesityloxid enthält. Redestillation unter den gleichen Bedingungen liefert ein 99,5-proz. Isomesityloxid.

Um reineres II zu erhalten, schüttelt man 20 g vorgereinigtes Gemisch mit mindestens 90% Isomesityloxid 2 Min. lang mit 17,5 g Natriumdisulfit und 0,7 g Ätznatron in 80 ml Wasser. Ungelöst bleibendes I wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Man kühlt auf 0° , gibt die gekühlte Lösung von 40 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 120 ml Wasser zu und schüttelt erst mit 50, dann mit 20 ml Äther durch. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wenig Wasser neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers rasch im Vakuum destilliert. 4,5 g (25% d. Th.) 99,95-proz. Isomesityloxid, Kp_{32} : 39° , wurden so erhalten.

Die Abtrennung des restlichen Mesityloxids von der Isoform gelingt auch durch präparative Gaschromatographie. Zur Trennung verwendet man eine 3,8m x 8mm Glassäule, gefüllt mit 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur Merck Nr. 9697; Säulentemperatur 80° , Strömung 330 ml Stickstoff in der Min., Probenmenge 0,1 ml. Das aufgefangene, über Sikkon Fluka getrocknete und im Vakuum unter Stickstoff destillierte Isomesityloxid hatte einen Kp_{66} : 55° und eine Reinheit von 99,9%.

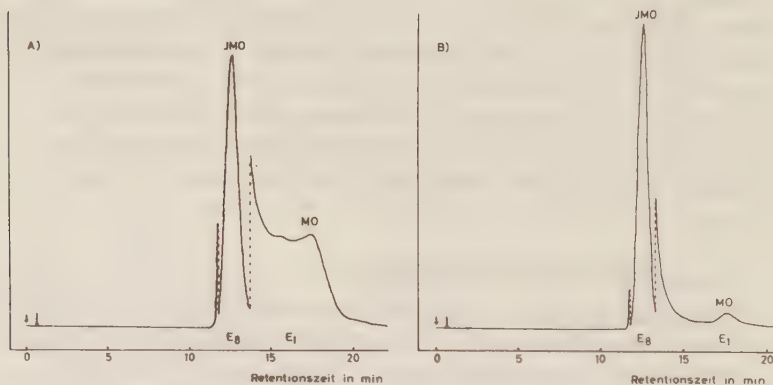
12) Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Isomerisierung in Substanz wurde in einem kleinen Kolben (10 ml) ausgeführt, der einen Stutzen mit Planschliff trägt; auf diesen ist mit "Uhu plus" ein rundes Scheibchen aus Silicongummi aufgeklebt, wie es in der Gaschromatographie üblich ist. Der Hals des Kölbchens ist mit einem zugeschmolzenen Rohrschliff verschlossen, der zur Halterung dient (Abb.22). Die Apparatur wird zunächst mit Stickstoff ausgespült. Dann wird das reine Tautomere (ca. 2 g) eingewogen, das verschlossene Kölbchen in einem Flüssigkeitsthermostaten auf die gewünschte Temperatur ($\pm 0,1^{\circ}$) gebracht und mit einer Hamiltonspritze eine bestimmte Menge Trimethylamin oder Triäthyl-



Abb.22: Isomerisierungs-
apparat.

amin eingespritzt. Zu bestimmten Zeiten entnimmt man mit einer 10 μ l Hamiltonspritze Proben von 2,5 μ l für die Gaschromatographie. Die rasche Trennung des leichtflüchtigen Amins von den Tautomeren stoppt die Isomerisierung im Augenblick des Einspritzens in den Gaschromatographen.



Gaschromatographische Trennung der tautomeren Verbindungen Mesityloxid (MO) und Isomesityloxid (JMO)



Säule: 2m $\times$ 6mm Glasrohr mit 20% Di-n-decylphthalat auf Kieselgur 0,2-0,3 mm. Säulentemperatur 85°

Strömung: 90 ml He/min. Probenmenge: 2,5 μ l A) Säule bei 70° ausgeheizt B) Säule bei 160° ausgeheizt

Abb.23) Vermeidung einer Isomerisierung auf der Säule durch
Ausheizen der Säule bei 160°.

Die qualitative und quantitative Analyse von Tautomeren-gemischen des Mesityloxids erfolgte an einer 2mx6mm Glas-säule, gefüllt mit 20% Didecylphthalat auf Kieselgur; Säulentemperatur 85°, Strömung 90 ml/Min., Probenmenge 2,5 µl, Wärmeleitfähigkeitszelle, Trägergas Helium.

Die Säule zeigte, sofern sie über Nacht im Trägergasstrom bei 160° ausgeheizt wurde (Abb.23), keine katalytische Aktivität mehr. Eine Eichung im gesamten Mischungsbereich, unter denselben Bedingungen vorgenommen wie die Messungen, ergab eine lineare Eichkurve³⁵⁾, d.h. die Gaschromatogramme können ohne Benutzung von Eichfaktoren direkt quantitativ ausgewertet werden. Zur Auswertung der Gaschromatogramme wurden die Flächen aus Peakhöhe und Peakbreite in halber Höhe bestimmt.

Zur Gleichgewichtseinstellung in Lösung wurde ein Chromatographierrohr benützt von ca. 10 cm Länge und 0,4 cm Innendurchmesser, das von einem thermostatisierbaren Mantel umgeben ist. Die Temperatur in der Apparatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf $\pm 0,1^\circ$ genau einreguliert und konstantgehalten. In diese Säule werden ca. 2 g Katalysator eingefüllt und mit etwas Seesand abgedeckt. Zunächst gibt man das reine Lösungsmittel auf die Säule, um die Hauptmenge an Adsorptionswärme zu beseitigen. Anschließend werden mit einer Spritze ca. 100 mg des reinen Tautomeren aufgegeben. Man läßt einsickern und eluiert mit reinem Lösungsmittel. Die am unteren Ende des Rohres abtropfende Lösung des sich im Gleichgewicht befindlichen Tautomeren-gemisches wird gesammelt und gaschromatographisch analysiert.

Die Gleichgewichtskonzentration in Lösung wurde bestimmt an einer 4mx4mm Kupfersäule, gefüllt mit 2,5% Dinonylphthalat auf Chromosorb G NAW (60-80 mesh); Säulentemperatur 70°, Strömung 30 ml Stickstoff/Min, Probenmenge 0,5-1 µl Lösung, FID. Die Säule wurde bei 120° über Nacht im Stickstoffstrom ausgeheizt; sie zeigte unter diesen Bedingungen keine katalytische Aktivität. Die Banden wurden ausgewertet durch Ausschneiden und Wiegen. Eine Eichung wurde in diesem speziellen Fall nicht durchgeführt.

Als Isomerisierungskatalysator fand Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I, hergestellt von der Firma M. Woelm, Eschwege, Verwendung.

13) Enolacetate des Mesityloxids

Darstellung eines Enolacetatgemisches

Durch Umsetzung von Mesityloxid mit Acetonenolacetat in Gegenwart von conc. Schwefelsäure:

49 g Mesityloxid erhitzt man mit 100 g Isopropenylacetat in Gegenwart von 2 g conc. Schwefelsäure in einer Destillationsblase und destilliert das sich bildende Aceton über eine wirksame Kolonne ab, in dem Maße, in dem es bei der Reaktion entsteht. Geht kein Aceton mehr über, dann läßt man das Reaktionsprodukt erkalten, wäscht mit Natriumbicarbonatlösung neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert im Vakuum unter Stickstoff über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln. Man erhält 48 g Enolacetat (69% d. Th.) mit dem Kp_{12} : 56-59°.

Durch Umsetzung von Mesityloxid mit Acetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin:

98 g Mesityloxid werden mit 86 g frisch destilliertem Acetylchlorid und 133 g gereinigtem N,N-Dimethylanilin 14 Stdn. auf 70° erhitzt. Dann hydrolysiert man das überschüssige Acetylchlorid mit warmem Wasser, kühlt ab und äthert mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Extrakte wäscht man mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser. Man trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert im Vakuum unter Stickstoff über eine 30cm-Spiegelkolonne mit Stahlwendeln. Man erhält 106 g Enolacetat (77% d. Th.) mit dem Kp_{14} : 60-62°.

Reindarstellung der Enolacetate

Die Trennung der beiden Enolacetate gelingt durch präparative Gaschromatographie an einer 3,8m x 8mm Glassäule, gefüllt mit 20% Dinonylphthalat auf Chromosorb W; Säulentemperatur 130°, Strömung 400 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,1 ml. Die aufgefundenen Substanzen wurden getrocknet und im Vakuum unter Stickstoff destilliert:

a Kp_{13} : 67°

b Kp_{13} : 62°

a Analyse: $C_8H_{12}O_2$ Mol.-Gew.: 140,18
 Einwaage: 5,034 mg 12,627 mg CO_2 , 3,920 mg H_2O
 Gefunden 68,45 % C 8,69 % H
 Berechnet 68,54 % C 8,63 % H

b Analyse: $C_8H_{12}O_2$ Mol.-Gew.: 140,18
 Einwaage: 4,906 mg 12,299 mg CO_2 3,797 mg H_2O
 Gefunden 68,42 % C 8,66 % H
 Berechnet 68,54 % C 8,63 % H

Ozonabbau des Enolacetats a

100 g Kieselgel werden in einem mit zwei Schliffhähnen versehenen, U-förmig gebogenen Rohr bei -78° (Methanol/Trockeneis) mit Ozon beladen. Das Kieselgel besitzt in beladenem Zustand dunkelviolettblaue Farbe. Man nimmt das Kieselgel aus dem Kältebad, desorbiert das Ozon mit nachgereinigtem Stickstoff und leitet den O_3/N_2 -Strom langsam in das mit Methanol/Trockeneis gekühlte Absorptionsgefäß ein. Darin werden 0,57 g a in 25 ml Methanol vorgelegt. Bei nicht zu raschem Gasstrom läßt sich der Endpunkt der Ozonisation an einer Gelbfärbung der nachgeschalteten Kaliumjodidlösung erkennen. Gleichzeitig färbt sich der Inhalt des Adsorptionsgefäßes durch etwas überschüssiges, gelöstes Ozon schwach blau. Nach Beendigung der Ozonisation wird das überschüssige Ozon mit Stickstoff ausgeblasen.

Die Lösung wird sofort in Gegenwart einer Spatelspitze Pd-Tierkohle (10% Pd auf Tierkohle, Firma Degussa, Hanau) hydriert. Der Katalysator wird zuvor 30 Min. vorhydriert. Die Lösung nahm, umgerechnet auf Normalbedingungen, 104 ml Wasserstoff auf, d. s. 61% der Theorie.

Die Lösung wird anschließend mit einem Überschuß einer schwefelsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und die beim Stehen über Nacht ausgefallenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNP) isoliert.

Kristallisiert man den DNP-Niederschlag aus Methanol um, so erhält man ein Produkt, das vorwiegend aus Aceton-DNP besteht. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, 0,05-0,20 mm) der Aktivität 2-3 und Chloroform als Lösungs-

mittel konnte Aceton-DNP rein erhalten werden.

Smp: 124° (Vergleichssubstanz: 126°), Misch-Smp: 124°

Analyse: $C_9H_{10}O_4N_4$ Mol.-Gew.: 238,20

Einwaage:	4,615 mg	7,650 mg	CO_2	1,713 mg	H_2O
Gefunden		45,24 % C		4,11 % H	
Berechnet		45,38 % C		4,23 % H	

Auch das Verhalten auf der Dünnschichtplatte in zwei verschiedenen Lösungsmittelsystemen (Chloroform bzw. Essigester/Chloroform 3:7) zeigte völlige Übereinstimmung mit der Vergleichssubstanz.

Infolge seiner Leichtlöslichkeit findet sich das DNP von Glyoxylsäure und seines Methylesters in der Mutterlauge der Umkristallisation von Aceton-DNP wieder. Man dampft ein und verseift mit n Schwefelsäure bei 80° über Nacht. Dann erhält man ein einheitliches Glyoxylsäure-DNP, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel Merck der Aktivität 2-3 mit Essigester/Methanol (1:1) als Lösungsmittel gereinigt wird. Umkristallisiert aus wäßrigem Methanol erhält man einen Schmelzpunkt von $190-191^{\circ}$ Zers.; Vergleichssubstanz: 192° Zers.

Analyse: $C_8H_6O_6N_4$ Mol.-Gew.: 254,16

Einwaage:	2,883 mg	4,070 mg	CO_2	0,669 mg	H_2O
Gefunden		38,53 % C		2,59 % H	
Berechnet		37,80 % C		2,38 % H	

Die Identität mit einer Vergleichssubstanz erwies sich bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G mit Essigester/Methanol (3:7) als Fließmittel. Ebenso konnte auch der Methylester der Glyoxylsäure als DNP in den Mutterlauen durch Dünnschichtchromatographie mit Chloroform als Fließmittel durch Vergleich mit einem Präparat nachgewiesen werden.

2) Penten-(2)-on-(4)

21) Darstellung der reinen Verbindungen

Durch Aldoladdition von Acetaldehyd und Aceton in Gegenwart von 15%-iger methanolischer Kalilauge erhält man 4-Hydroxy-pentanon-(2)⁷⁷⁾ in 60% Ausbeute.

Die Wasserabspaltung in Gegenwart von 1% Jod als Katalysator⁷⁸⁾ führt zu einem Gemisch aus Crotonaldehyd, Penten-(2)-on-(4) und Mesityloxid.

Durch Destillation des Rohproduktes über eine 60 cm lange Drehbandkolonne (16 theoretische Böden, 1500 U/Min.) unter Stickstoff im Vakuum läßt sich eine Mittelfraktion vom Kp_{100} : 63-65° erhalten, in der trans-Penten-(2)-on-(4) stark angereichert ist.

Die Reingewinnung dieser Verbindung gelingt schließlich durch präparative Gaschromatographie an einer Aluminiumsäule (6mm*8mm), gefüllt mit 30% SE 30 auf Chromosorb W; Säulentemperatur 100°, Strömung 400 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,1 ml. Aufgefangen wurde in Spiralgefäßen, die mit Eiswasser gekühlt waren. Das Produkt wurde über Sikkon Fluka getrocknet und im Vakuum unter Stickstoff destilliert.

Reinheit: 99,5% Kp_{65} : 56°

Analyse: C_5H_8O Mol.-Gew.: 84,11

Einwaage: 4,306 mg 11,286 mg CO_2 3,794 mg H_2O

Gefunden 71,53 % C 9,86 % H

Berechnet 71,39 % C 9,59 % H

Cis-Penten-(2)-on-(4) wird durch Isomerisierung aus der trans-Verbindung in Gegenwart von 0,1% Jod erhalten. Zu diesem Zweck versetzt man 10 g der Mittelfraktion obiger Destillation mit dem Katalysator und destilliert die leichtflüchtigere cis-Verbindung in dem Maße, in dem sie durch Isomerisierung entsteht, über eine 60 cm Drehbandkolonne bei Normaldruck unter Stickstoff ab. Man erhält während 5 Stdn. 5,8 g Produkt bei einem Siedepunkt zwischen 97° und 105°. Aus diesem Anreicherungsprodukt kann durch präparative Gaschromatographie die cis-Verbindung in reiner Form erhalten werden.

Bedingungen: 6m×8mm Glassäule, gefüllt mit 25% Percyan-äthylsorbit auf Chromosorb W; Säulentemperatur 80°, Strömung 400 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,2 ml. Die Destillation unter Stickstoff ergab einen Siedepunkt von 46°/100 Torr. Reinheit: 99,9%

Analyse:	C_5H_8O	Mol.-Gew.:	84,11
Einwaage:	4,047 mg	10,585 mg CO_2	3,451 mg H_2O
Gefunden	71,38 % C	9,54 % H	
Berechnet	71,39 % C	9,59 % H	

Penten-(1)-on-(4) wurde nach der Vorschrift von M. Gaudemar⁴⁷⁾ durch Reaktion von Diallylzink mit Acetonitril dargestellt. Das destillierte Reaktionsprodukt enthält ca. 2% Penten-(2)-on-(4) und noch etwas Lösungsmittel. Die Reingewinnung erfolgt durch präparative Gaschromatographie an einer 6,0m×8mm Glassäule, mit 25% Percyanäthylsorbit auf Chromosorb W, Säulentemperatur 50°, Strömung 400 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,1 ml. Das aufgefangene Produkt wurde getrocknet und unter Stickstoff destilliert.

Reinheit:	99,8%	Kp ₉₆ :	51°
Analyse:	C_5H_8O	Mol.-Gew.:	84,11
Einwaage:	4,879 mg	12,740 mg CO_2	4,246 mg H_2O
Gefunden	71,26 % C	9,73 % H	
Berechnet	71,39 % C	9,59 % H	

22) Gleichgewichtseinstellung

Die Untersuchung des kinetischen Ablaufs der Isomerisierung wurde experimentell in ~~der~~ derselben Weise vorgenommen wie beim Mesityloxid. Zur Messung des Gleichgewichts bei Temperaturen zwischen 20° und 100° wurden die reinen Tautomeren zusammen mit 1% Triäthylamin als Katalysator in kleine Ampullen eingeschmolzen und bis zur Gleichgewichtseinstellung in einen Thermostaten der gewünschten Temperatur ($\pm 0,1^\circ$) eingehängt. Das Gleichgewicht galt dann als erreicht, wenn von den reinen Tautomeren ausgehend sich dieselbe Konzentration eingestellt hatte und weitere Messungen in genügendem zeitlichen Abstand zeigten, daß die Zusammensetzung der Probe konstant blieb.

Die gaschromatographische Analyse der Pentanonisomeren machte zunächst Schwierigkeiten. An 2m langen Säulen konnte keine genügende Trennung aller drei Isomeren erzielt werden. An längeren, geringbelegten Säulen aber traten Schwierigkeiten in Form von katalytischer Aktivität der Säulenfüllung und starkem Tailing der Banden auf. Es gelang jedoch in einem 10m Kupferrohr, gefüllt mit 1% Trikresylphosphat auf Chromosorb G, eine geeignete Säule zur qualitativen und quantitativen Analyse zu finden (Abb.24).

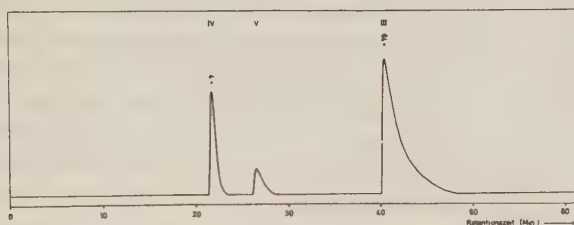


Abb.24: Gaschromatogramm der drei Pentanonisomeren (Gleichgewicht bei 40°); Säule: 10m x 4mm Kupferrohr, mit 1% Trikresylphosphat auf Chromosorb G NAW (60-80 mesh), Säulentemperatur 80°, Strömung 30 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,2 µl.

Versuche mit den reinen Substanzen zeigten, daß eine Isomerisierung auf dieser Säule nicht zu befürchten war. Eine Eichung unter denselben Bedingungen im Gebiet der Gleichgewichtskonzentration ergab, daß die Gaschromatogramme direkt, ohne Verwendung von Eichfaktoren, ausgewertet werden konnten, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze lagen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Banden ausgeschnitten und gewogen.

3) 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)

31) Darstellung der reinen Tautomeren

Die Darstellung von 2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) erfolgte durch Umsetzung von Trimethyläthylen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Acetylsulfoessigsäure als Katalysator⁵⁴⁾.

Die Reaktion führt in guter Ausbeute zu einem Gemisch der beiden Tautomeren.

Dieses Rohprodukt ist durch Oxydationsprodukte gelb gefärbt. Diese gelben Verunreinigungen können leicht entfernt werden durch Ausschütteln mit n Natronlauge, wobei die Temperatur zwischen 0° und 10° gehalten wird. Man wäscht mit Wasser neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert. Durch Destillation dieses Produktes im Vakuum unter Stickstoff über eine 1m Spiegelkolonne, gefüllt mit Stahlwendeln, konnte α -Methylmesityloxid auf 98% angereichert werden.

Siedepunkt: Kp_{41} : 68° konstant.

Durch präparative Gaschromatographie an einer 6m x 8mm Aluminiumsäule, gefüllt mit 30% SE 30 auf Chromosorb W, konnte α -Methylmesityloxid rein erhalten werden. Bedingungen: Säulentemperatur 105°, Strömung 320 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,2 ml.

Reinheit: 99,9% Siedepunkt: Kp_{12} : 44°

Analyse: $C_7H_{12}O$ Mol.-Gew.: 112,17

Einwaage: 4,800 mg 13,170 mg CO_2 4,697 mg H_2O

Gefunden 74,90 % C 10,95 % H

Berechnet 74,95 % C 10,78 % H

Anreicherung von 2,3-Dimethyl-penten-(1)-on-(4):

83 g des Rohproduktes werden mit 0,1% p-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt und bei Normaldruck unter Stickstoff über eine 1m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln langsam destilliert. Die leichter flüchtige Isoform destilliert dabei in dem Maße über, in dem sie durch Isomerisierung in der Destillationsblase entsteht. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 gingen bei einer Siedetemperatur von 125-128° in 15 Stdn. 68 g über. 10% des Einsatzes kondensierte.

Reinigung über das Semicarbazon:

20 g Anreicherungsprodukt werden mit 20 g Semicarbazid-hydrochlorid und 20 g Natriumbicarbonat in 120 ml Methanol auf einem Wasserbad auf 50° erwärmt bis die CO₂-Entwicklung aufhört (ca. 30 Min.). Dann filtriert man heiß vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ab und läßt erkalten. Das sich abscheidende Semicarbazon kristallisiert man zweimal aus Methanol um. Smp: 148°, Ausbeute: 17,5 g umkristallisiertes Semicarbazon.

Um das Semicarbazon zu zerlegen, schüttelt man mit 100 ml 2n Salzsäure in Gegenwart von 40 ml Äther bis die letzten Kristalle des Semicarbazons verschwunden sind (ca. 40 Min.). Dann trennt man die Ätherschicht ab, wäscht mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Äthers wird im Vakuum unter Stickstoff über eine kleine Kolonne destilliert.

Ausbeute: 12 g, d.s. 69% der Theorie; Kp₄₄: 52°

Reinheit: 99,9%

Analyse: C₇H₁₂O Mol.-Gew.: 112,17

Einwaage: 3,013 mg 8,315 mg CO₂ 2,880 mg H₂O

Gefunden 75,30 % C 10,70 % H

Berechnet 74,95 % C 10,78 % H

Darstellung von 2-Methyl-3-methylen-pentan-4-on:

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Aldolreaktion von Formaldehyd mit Methyl-isobutyl-ke-ton mit nachfolgender Dehydratisierung des Aldols in Gegenwart von 1% Jod⁷⁷). Bei dieser Reaktion entsteht eine kleinere Menge (ca. 20%) Isobutyl-vinyl-ke-ton. Die Abtrennung dieses unerwünschten Produkts gelingt nur durch präparative Gaschromatographie. Das Isomere wurde rein erhalten an einer 3,8m×8mm Glas-säule, gefüllt mit 20% Dinonylphthalat auf Chromosorb W; Säulentemperatur 90°, Strömung 400 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,1 ml. Das aufgefangene Produkt wurde mit Sikkon Fluka getrocknet und im Vakuum destilliert.

Reinheit: 99% Kp₄₈: 57°

Analyse:	$C_7H_{12}O$	Mol.-Gew.:	112,17
Einwaage:	5,032 mg	13,865 mg CO_2	4,843 mg H_2O
Gefunden	75,20 % C	10,77 % H	
Berechnet	74,95 % C	10,78 % H	

32) Gleichgewichtseinstellung

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage in Substanz bei verschiedenen Temperaturen wurden die reinen Isomeren zusammen mit 1% Katalysator in Ampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Thermostaten bis zur Gleichgewichtseinstellung bei konstanter Temperatur gehalten ($\pm 0,1^\circ$).

Zur Gleichgewichtseinstellung in ätherischer Lösung bei 20° wurde ein Chromatographierrohr benutzt, von 50 cm Länge und 0,4 cm Innendurchmesser, das von einem thermostatisierbaren Mantel umgeben war. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf $\pm 0,1^\circ$ genau gehalten. Die Säule wurde mit ca. 10 g basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I als Katalysator gefüllt und mit Seesand abgedeckt. Zuerst wird die Säule mit reinem Lösungsmittel durchspült, dann gibt man 100 mg des reinen Tautomeren auf die Säule und eluiert mit Äther. Nach 16 Minuten verläßt das im Tautomeriegleichgewicht befindliche Gemisch die Säule. Durch gaschromatographische Analyse wurden die Konzentrationsverhältnisse bestimmt. Da es sich bei den Verbindungen VI, VII und VIII um relativ unempfindliche Verbindungen handelt, macht auch die gaschromatographische Analyse keine besonderen Schwierigkeiten. Die Untersuchungen erfolgten an einer $2m \times 6mm$ Glas-säule, gefüllt mit 20% Didecylphthalat auf Kieselgur; Säulentemperatur 100° , Strömung 90 ml Helium/Min., Probenmenge $2,5 \mu l$, Wärmeleitfähigkeitszelle. Für die Tautomeren ergaben sich folgende Retentionszeiten: VI 24 Min., VII 11,6 Min..

Unter denselben gaschromatographischen Bedingungen, wie den Messungen selbst, wurde eine Eichung durchgeführt. Zur Eichung wurden durch Einwiegen der Reinsubstanzen Tautomerengemische bekannter Konzentration hergestellt und gaschromatographisch analysiert. Das Ergebnis, das in Tab.21 zusammengestellt ist, zeigt, daß der Eichfaktor innerhalb der Fehlergrenze der Messung gleich 1 ist, d.h. die Flächen-%

der Banden entsprechen direkt den Gew.-% bzw. Mol-% der Tautomeren.

Nr.	Eingewogen:		Gemessen:		
	VI	VII	ohne Amin	mit ca. 1% Amin	
	in mg		% VII in Gew.-%	% VII in Flächen-%	% VII
1	132,0	10,8	7,6	7,6	7,6
2	120,6	14,9	11,0	11,0	10,9
3	111,0	18,1	14,0	14,3	14,1
4	125,1	29,1	18,8	18,6	18,8

Tab.21: Eingewogene und gemessene Werte bei der Eichung.

Die letzte Spalte zeigt, daß auch in Gegenwart von Amin (Diäthylamin) keine Änderung eintritt; dies bedeutet, daß auf der Säule keine Isomerisierung durch das Amin erfolgen kann.

4) Isophoron

41) Reindarstellung der Tautomeren

Isophoron:

Das handelsübliche Isophoron (Scholven-Chemie AG) wird über eine 60 cm Drehbandkolonne (16 theoretische Böden, 1500 U/Min.) im Vakuum unter Stickstoff destilliert. Bei 20 g Einsatz erhält man 16 g reines Isophoron.

Reinheit: 99,9% K_{p12} : 89°

3,5,5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(1):

30 g handelsübliches Isophoron werden mit 0,3% p-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt und im Vakuum unter Stickstoff über eine Drehbandkolonne (s. o.) destilliert. Bei einer Badtemperatur von 200° und einer Siedetemperatur von 146°/155 Torr gingen während 7 Stdn. 28,8 g Produkt über. Die dekonjugierte Form reichert sich dabei auf 35% an.

Die große Siedepunktsdifferenz der beiden Tautomeren gestattet es, aus dem Anreicherungsprodukt durch 1-2-malige

Destillation über eine Drehbandkolonne im Vakuum unter Stickstoff die reine Verbindung zu erhalten.

Ausbeute: 7 g, d.s. 23% d. Th.; Reinheit: 99,5% Kp_{12} : 68°

Analyse:	$C_9H_{14}O$	Mol.-Gew.:	138,20
Einwaage:	5,160 mg	14,755 mg	CO_2 4,732 mg H_2O
Gefunden	78,04 % C	10,26 % H	
Berechnet	78,21 % C	10,21 % H	

42) Gleichgewichtseinstellung

Die Gleichgewichtswerte des Isophoronsystems in benzolischer oder ätherischer Lösung wurden mit Aluminiumoxid eingestellt. Die experimentellen Einzelheiten sind dieselben wie beim Mesityloxid.

Zur Gleichgewichtseinstellung in Substanz wurden die reinen Tautomeren zusammen mit dem Katalysator in Ampullen eingeschmolzen und in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

Gaschromatographie:

Der relativ hohe Siedepunkt von Isophoron und die Instabilität des dekonjugierten Tautomeren haben zur Folge, daß die üblichen Trägermaterialien, wie Kieselgur oder Chromosorb G, unbrauchbar sind, da sie eine Isomerisierung der Tautomeren auf der Säule bewirken. Dagegen erweisen sich Glasperlen als Träger genügend inert. Bei einer Belegung mit ca. 0,1% Trennflüssigkeit kann die Säulentemperatur 140-150° unter der Siedetemperatur der schwerer flüchtigen Komponente liegen, wodurch gleichfalls Substanzveränderungen bei der gaschromatographischen Analyse unwahrscheinlich werden.

Die analytischen Bestimmungen wurden ausgeführt an einer 2,2mx5mm Glassäule, gefüllt mit 0,08% Emulphor O auf Glasperlen (0,20-0,25 mm); Säulentemperatur 70°, Einspritzblock 230°, Strömung 15 ml Stickstoff/Min., Probenmenge 0,2 bis 0,5 µl einer ca. 10%-igen Lösung, FID (Abb.25).

Bei einer Eichung im Gleichgewichtsbereich lagen die aus den Flächen direkt entnommenen Konzentrationswerte innerhalb der Fehlergrenze, so daß bei der Auswertung der Gaschromatogramme auf Eichfaktoren verzichtet werden kann.

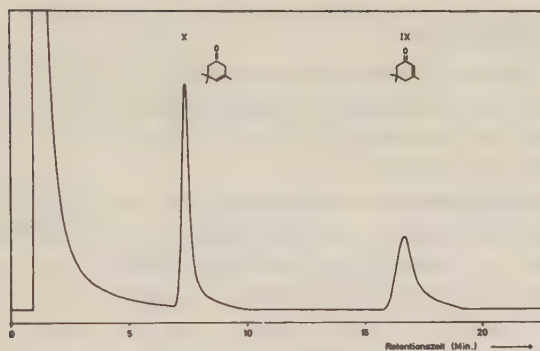


Abb.25: Gaschromatogramm der Tautomeren des Isophoron-systems.

Die gaschromatographische Analyse lieferte Banden, die ein Tailing aufwiesen. Die Auswertung der Gaschromatogramme geschah deshalb durch Ausschneiden und Wiegen.

Literaturverzeichnis

- 1) O. A. Reutov, Fundamentals of Theoretical Organic Chemistry, S. 531, Appleton-Century-Crofts, New York 1967
- 2) F. Klages, Lehrbuch der org. Chemie Bd.II, S. 373,394 Walter de Gruyter, 1962
- 3) R. S. Mulliken, Rev. mod. Physics 14, 265 (1942)
- 4) J. B. Bentley, K. B. Everard, R. J. B. Marsden und L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1949, 2957
- 5) G. K. Estok und J. H. Sikes, J. Amer. chem. Soc. 75, 2745 (1953)
- 6) R. Bartlet, J. L. Pierre und P. Arnaud, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 262, 855 (1966)
- 7) R. Mecke und K. Noack, Chem. Ber. 93, 210 (1960)
- 8) C. J. Timmons, B. P. Straughan, W. F. Forbes und R. Shil-ton, Proc. Intern. Meeting Mol. Spectry, 4th, Bologna, 1959 2, 934; C.A. 59, 4680f
- 9) R. L. Erskine und E. S. Waight, J. chem. Soc. (London) 1960, 3425
- 10) K. Noack und R. N. Jones, Can. J. Chem. 39, 2201 (1961)
- 11) J. E. Baldwin, J. org. Chem. 30, 2423 (1965)
- 12) C. J. Timmons, Chem. Commun. 22, 576 (1965)
- 13) E. A. Braude und C. J. Timmons, J. chem. Soc. (London) 1955, 3766
E. A. Braude und F. Sondheimer, J. chem. Soc. (London) 1955, 3754
E. A. Braude, F. Sondheimer und W. F. Forbes, Nature (London) 173, 117 (1954)
- 14) E. N. Eccott und R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1930, 905
- 15) R. P. Linstead und C. J. May, J. chem. Soc. (London) 1927, 2565
- 16) G. A. R. Kon und Mitarb., J. chem. Soc. (London) 1928, 1630; 1929, 1435; 1930, 1616,2217
- 17) V. I. Esafov, Zhur. Obschchei Khim. 19, 1115 (1949); C.A. 44, 5795 (1950)
- 18) E. C. Craven und W. R. Ward, J. appl. Chem. (London) 10, 18 (1960)
- 19) F. H. Stross, J. M. Monger und H. de V. Finch, J. Amer. chem. Soc. 69, 1627 (1947)

- 20) H. C. Volger und W. Brackman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 1017 (1965)
- 21) W. C. Wildman, R. B. Wildman, W. T. Norton und J. B. Fine, J. Amer. chem. Soc. 75, 1912 (1953)
- 22) R. B. Turner und D. M. Voitle, J. Amer. chem. Soc. 73, 1403 (1951)
- 23) I. Maclean und R. P. A. Sneed, Tetrahedron 21, 31 (1965)
- 24) R. Heilmann, G. de Gaudemaris, P. Arnaud und G. Scheuerbrandt, Bull. Soc. chim. France 1957, 113
- 25) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der org. Chemie, Springer Verlag, 1965, S. 301
- 26) H. C. Volger, W. Brackman und J. W. F. M. Lemmers, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 1203 (1965)
- 27) K. G. Lewis und G. J. Williams, Tetrahedron Letters 1965, 4573
- 28) N. Heap und G. H. Whitham, J. chem. Soc. (London) 1966, 164 (Phys. Org., Teil B)
- 29) M. Hauser, Chem. Rev. 63, 311 (1963)
- 30) C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1326 (1899)
- 31) C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 330, 211 (1904)
- 32) M. J. Dœuvre, Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1594 (1926)
- 33) M. G. Dupont und M. L. Menut, Bull. Soc. chim. France (5) 6, 1215 (1939)
- 34) J. Kenyon und D. P. Young, J. chem. Soc. (London) 1940, 1547
- 35) U. Dutt, Diplomarbeit Univers. Erlangen-Nürnberg 1965
- 36) N. C. Yang und M. J. Jorgenson, Tetrahedron Letters 1964, 1203
- 37) H. F. Gray, R. S. Rasmussen und D. D. Tunnicliff, J. Amer. chem. Soc. 69, 1630 (1947)
- 38) R. Heilmann, G. de Gaudemaris und P. Arnaud, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 240, 1995 (1955)
- 39) G. Hesse, R. Hatz und U. Dutt, Chem. Ber. 100, 923 (1967)
- 40) J. V. Hatton und R. E. Richards, Mol. Physics 5, 153 (1962)
- 41) N. C. Yang und Do-Minh Thap, Tetrahedron Letters 1966, 3671
- 42) R. Huisgen, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Aufl. 1955, Bd. 3/1 S. 135

- 43) B. H. Gwynn und Ed. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 64, 2216 (1942); C.A. 40, 346⁶ (1946); C.A. 41, 4507h (1947)
- 44) H. Fießelmann und K. Sasse, Chem. Ber. 89, 1775 (1956)
- 45) G. Hesse und E. Bayer, Z. Naturforsch. 19b, 875 (1964)
- 46) M. E.-E. Blaise, Bull. Soc. chim. France (3) 33, 39,43 (1905)
- 47) M. Gaudemar, Bull. Soc. chim. France 1962, 974
- 48) J. E. Dubois und C. Moulineau, Bull. Soc. chim. France 1965, 2198
- 49) M. Martin und G. Martin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 249, 884 (1959)
- 50) D. G. de Kowalewski, V. J. Kowalewski, R. Freymann und M. Martin, Arch. Sci (Genf) 13, 534 (1960); C.A. 57, 1775a (1962)
- 51) H. Kasiwagi und J. Niwa, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 405 (1963); C.A. 59, 9484d
- 52) C. E. Döring und H. G. Hauthal in Gaschromatographie 1963, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Akademie-Verlag Berlin, 1964, S. 35
- 53) J. Colonge und K. Mostafavi, Bull. Soc. chim. France (5) 6, 344 (1939)
- 54) R. Heilmann, G. de Gaudemaris und K. Noack, Bull. Soc. chim. France 1954, 992
- 55) G. K. Estok und J. H. Sikes, J. Amer. chem. Soc. 75, 2745 (1953)
- 56) S. H. Weber, D. B. Spoelstra und E. H. Polak, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1192 (1955)
- 57) G. A. R. Kon. J. chem. Soc. (London) 1930, 1616
- 58) R. Mecke und K. Noack, Angew. Chem. 68, 150 (1956)
- 59) W. F. Forbes und R. Shilton, J. org. Chem. 24, 436 (1959)
- 60) M. S. Kharasch und P. O. Tawney, J. Amer. chem. Soc. 63, 2308 (1941)
- 61) M. S. Kharasch und P. O. Tawney, J. Amer. chem. Soc. 67, 128 (1945)
- 62) O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saney und P. Zeller, Helv. chim. Acta 39, 2041 (1956)
- 63) E. Knoevenagel und C. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 297, 185 (1897)
- 64) B. R. Davis und P. D. Woodgate, J. chem. Soc. (London) 1965, 5943

- 65) C. K. Ingold, C. W. Shoppee und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. (London) 1926, 1477
- 66) C. K. Ingold, Ann. Reports 24, 109 (1927)
- 67) R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1929, 2498
- 68) C. K. Ingold und C. W. Shoppee, J. chem. Soc. (London) 1929, 1199
- 69) G. A. R. Kon und R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1929, 1269
- 70) R. P. Linstead und E. G. Noble, J. chem. Soc. (London) 1934, 610
- 71) C. K. Ingold, E. de Salas und C. L. Wilson, J. chem. Soc. (London) 1936, 1328
- 72) R. Hatz, Dissertation Univers. Erlangen-Nürnberg 1966
- 73) O. H. Wheeler, Physical Organic Chemistry, S. 22, Elsevier Publishing Company 1966
- 74) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 58, 146 (1936)
- 75) R. Wagner, J. Fine, J. W. Simmons und J. H. Goldstein, J. chem. Physics 26, 634 (1957)
- 76) R. S. Mulliken, J. chem. Physics 7, 12 (1939)
R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattein, J. chem. Physics 9, 432 (1943)
J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley und F. G. Brickwedde, J. chem. Physics 14, 67 (1946)
- 77) "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964 (3. Auflage), S. 417
- 78) W. S. Rapson, J. chem. Soc. (London) 1936, 1626

Lebenslauf

Am 18. August 1939 wurde ich als Sohn des Oberpostinspektors Otto Dutt und seiner Ehefrau Rosel Dutt, geb. Ebert, in Stuttgart geboren. Mein Vater starb im Jahre 1952 in russischer Kriegsgefangenschaft.

Von 1945 bis 1949 besuchte ich die ersten vier Klassen der Volksschule. 1949 trat ich in das jetzige Gymnasium bei St. Michael in Schwäb. Hall ein, an dem ich im März 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Seit Mai 1958 studiere ich Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 20. Juni 1961

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 3. März 1965

Im April 1965 begann ich mit der praktischen Durchführung meiner Doktorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. G. Hesse.

Seit Mai 1966 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg tätig.

Erlangen, den 6. Dezember 1967

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
